

УДК 541.64:547.995

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И ЕГО ОЛИГОМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

© 2007 г. Е. Н. Федосеева*, А. В. Будруев*, Л. А. Смирнова*,
Ю. Д. Семчиков*, В. Б. Федосеев**

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

**Нижегородский филиал Института машиноведения
им. А.А. Благонравова Российской академии наук
603024 Нижний Новгород, ул. Белинского, 85

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.

Принята в печать 15.03.2007 г.

Взаимодействием хитозана и олигохитозана с непредельными эфирами акрилового ряда по механизму нуклеофильного присоединения, а также конденсацией с гентадецилизоцианатом получены обладающие гидрофобными свойствами алкилсодержащие производные указанных полимеров. Предложен способ модификации олигохитозана в реакциях по концевым функциональным группам.

Актуальная задача получения безопасных для здоровья и легко утилизируемых полимерных материалов может быть решена созданием гибридных продуктов, сочетающих полезные свойства полимеров природного и синтетического происхождения. Предпочтительным способом моделирования биополимеров с заданными свойствами являются полимераналогичные превращения исходного субстрата.

Среди природных полимеров хитозан (поли- β -1,4-2-дезокси-2-амино-D-глюкопираноза – продукт деацетилирования хитина) широко применен в настоящее время и имеет хорошие перспективы более полномасштабного использования в будущем, что связано с наличием возобновляемых источников сырья для его получения [1]. Хитозан обладает комплексом уникальных свойств, таких как нетоксичность, биосовместимость с тканями живых организмов, способность к утилизации в природе посредством биодеградации, а также легко подвергается химической модификации. Последнюю можно проводить в двух направлениях: по функциональным группам звена глюкозамина либо понижением молекулярной массы

E-mail: enfedoseeva@front.ru, vbfedoseev@mailnnov.ru (Федосеева Елена Николаевна).

хитозана до образования олигомера, способного растворяться в воде ($\text{pH} \sim 7$) [2, 3].

Цель настоящей работы – выявление новых возможностей модификации хитозана и олигохитозана непредельными эфирами акрилового ряда, а также гентадецилизоцианатом в реакциях полимераналогичных превращений в растворе, сравнение активности функциональных групп хитозана и олигохитозана в изучаемых реакциях, а также установление реакционной способности концевых групп олигохитозана в твердой фазе и в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы хитозана с $M = 8.0 \times 10^4$ фирмы “Сонат” (Москва) без дополнительной очистки (степень деацетилирования 82%, массовая доля нерастворимых веществ 0.25%, массовая доля сухого остатка после прокаливания 0.3%), аскорбиновую кислоту квалификации х.ч., раствор пероксида водорода (30%) квалификации ч.д.а., ДМСО в качестве растворителя ПАН, скапидар живичный в качестве осадителя ПАН, солянокислый гидроксиламин (ч.д.а.), ацетон (ч.д.а.), изопропиловый спирт (ИПС), едкий натр (х.ч.), нитрит натрия. Мономеры – акрилонитрил (АН), октилметакрилат (ОМА), этилгексилакри-

лат (ЭГА) – перед использованием подвергали очистке перегонкой (содержание основного вещества – не ниже 98.9%). Для приготовления растворителей брали ледянную уксусную кислоту квалификации х.ч. Азид стеариновой кислоты получали диазотированием гидразида стеариновой кислоты, перекристаллизовывали из ацетона.

ММ образцов хитозана определяли методом вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелоде при 21°C в водном растворе уксусной кислоты с концентрацией 0.33 моль/л, содержащем 0.3 моль/л NaCl. Средневязкостную молекулярную массу M_{η} рассчитывали по уравнению $[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha}$, $K = 3.41 \times 10^{-5}$, $\alpha = 1.01$ [4]. Олигохитозан с $M_{\eta} = 8 \times 10^3$ получали посредством разрыва β -гликановой связи полиглюкозамина под действием радикалов, инициируемых в окислительно-восстановительной реакции между пероксидом водорода и аскорбиновой кислотой [5]. Процесс деструкции проводили при 21°C. Неизменность количества функциональных групп главной цепи хитозана подтверждали результатами титрования аминогрупп – степень деацетилирования олигохитозана соответствовала степени деацетилирования исходного хитозана. Деструкцию хитозана в растворе по методу Ван-Слайка [6] осуществляли действием азотистой кислоты (нитрита натрия) различных концентраций.

Реакцию присоединения непредельных эфиров акрилового ряда к хитозану и олигохитозану проводили при 0 и при 50°C, реакцию с азидом стеариновой кислоты вели при 80°C. Для синтеза использовали установку, состоящую из трехгорлой колбы с мешалкой и обратным холодильником, pH раствора хитозана изменяли добавлением водного раствора NaOH (4 мас. %) при перемешивании. Ацилирующий реагент добавляли постепенно, при капывая его раствор в ацетоне в случае непредельных эфиров и в диоксане в случае азида стеариновой кислоты. Приращение массы в ходе реакции определяли гравиметрически.

Изменение растворимости образцов при хранении их в твердом виде контролировали гравиметрически, определяя долю не растворимого в 0.33 М растворе уксусной кислоты в воде остатка олигохитозана.

ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-2, микрофотографии получали на микроскопе "Leica DM IRM". Светорассеяние измеряли с помощью оптического спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics Inc.) под углом 90° в интервале длины волны 340–1000 нм, максимальное значение шкалы при выбранной чувствительности 4000 отн. ед.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование хитозана и его низкомолекулярных гомологов проводили действием алкилсодержащих непредельных агентов, относящихся к классу акриловых эфиров. Чтобы увеличить вероятность нуклеофильного присоединения хитозана по двойной связи ОМА и ЭГА, депротонировали аминогруппу хитозана титрованием уксусно-кислого раствора хитозана раствором едкого натра (известно, что аминогруппа проявляет нуклеофильные свойства только в непротонированном состоянии). В предварительных опытах, проведенных в растворе при pH 4.5, показано, что ОМА ведет себя как более активный реагент, чем ЭГА. Степень замещения для ОМА достигала четырех на 10 мономерных звеньев хитозана, тогда как для ЭГА эта цифра составляла лишь 7 на 50. Дальнейшие исследования проводили, используя в качестве модифицирующего агента ОМА.

Эксперименты, выполненные при различных соотношениях компонентов ($v_X : v_{OMA} = (1 : 1) – (1 : 10)$, где v_X и v_{OMA} – число осново-молей глюкозамина и ОМА соответственно) и при 0 и 50°C, показали, что реакция нуклеофильного присоединения по двойной связи ОМА более полно проходит для высокомолекулярного хитозана. Выход продукта растет с повышением температуры. Максимальная степень замещения составила 1 моль ОМА на осново-моль хитозана при исходном соотношении реагентов (1 : 2)–(1 : 3) (рис. 1). Увеличение времени реакции более 2 ч, а также использование 5–10-кратного избытка модифицирующего агента неэффективно.

Факт присоединения ОМА к хитозану и олигохитозану доказывали по ИК-спектрам продуктов. В обоих случаях имеются новые полосы поглощения по сравнению со спектром исходного хитозана и олигохитозана. Так, для продукта присоединения ОМА к хитозану появляется полоса 890 cm^{-1} , а для низкомолекулярного производного

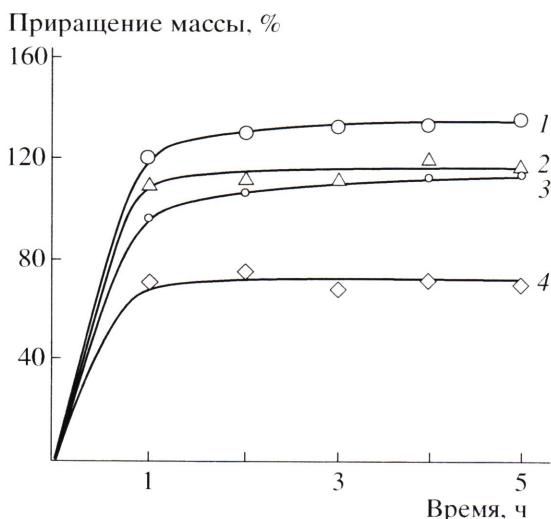
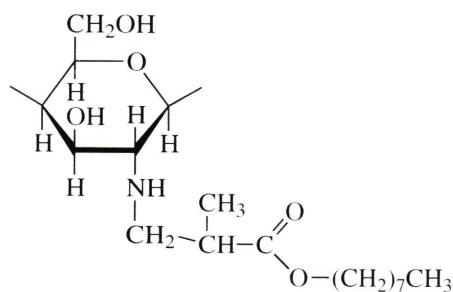


Рис. 1. Приращение массы продукта реакции хитозана с ОМА по сравнению с массой исходного хитозана от времени реакции. M_{η} хитозана 8.0×10^4 (1, 3) и 8.0×10^3 (2, 4). $T = 50$ (1, 2) и 0°C (3, 4). Соотношение осново-моль хитозана : моль ОМА составляет 1 : 3. Растворитель 2%-ный раствор уксусной кислоты в воде.

860 и 890 cm^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи CH. Новая полоса в интервале 1460–1490 cm^{-1} в спектре обоих продуктов может быть связана с колебаниями группы CNH, т.е. с образованием вторичного амина [7]. Возникновение вторичного амина свидетельствует о взаимодействии двойной связи эфира с аминогруппой хитозана, которая в данных условиях оказывается более активной, чем гидроксильная группа звена хитозана



Конечный продукт реакции хитозана с ОМА обладает частичной растворимостью в водно-спиртовых растворах, что открыло возможность дальнейшего замещения в хитозане при проведении синтеза в гомогенных условиях (рис. 2, кривая 1). Согласно расчету, приращение массы в 120% соответствует присоединению еще одного заместителя к звену модифицированного глю-

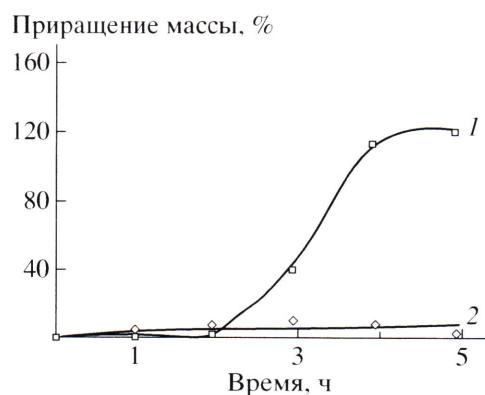


Рис. 2. Приращение массы модифицированного продукта в реакции с ОМА от времени: 1 – смешанный растворитель (2%-ный раствор уксусной кислоты–метанол = 1 : 1); 2 – кислый водный раствор. $T = 50^\circ\text{C}$.

казамина. В итоге к одному звену хитозана присоединяется две молекулы ОМА – степень замещения равна двум.

Для сравнения был проведен синтез в водном растворе уксусной кислоты (рис. 2, кривая 2). В обоих случаях воспроизводились условия, соответствующие синтезу с максимальной достигнутой степенью замещения ($v_X : v_{\text{OMA}} = 1 : 3$, $T = 50^\circ\text{C}$), однако дополнительное присоединение происходит только в смешанном растворителе.

Для полученного продукта со степенью замещения, равной двум, водные растворы кислот приобретают качество плохого растворителя. Соответственно отмечено уменьшение величины $[\eta]$ раствора модифицированного хитозана в 3 раза по сравнению со значением $[\eta]$ для раствора исходного хитозана (рис. 3, кривые 3, 4). Следует отметить, что это не связано с разрывом гликозидной связи основной цепи хитозана, поскольку было доказано, что падение ММ хитозана в растворе за время проведения синтеза не превышает 3%. Резкое понижение величины приведенной вязкости можно объяснить сжатием клубка модифицированной макромолекулы за счет гидрофобизирующих свойств углеводородных радикалов.

Превращение первичной аминогруппы хитозана во вторичную сопровождается ее экранированием. Это приводит к уменьшению полиэлектролитного набухания при сильных разбавлениях растворов модифицированного хитозана, что демонстрируют кривые 1 и 2 на рис. 3.

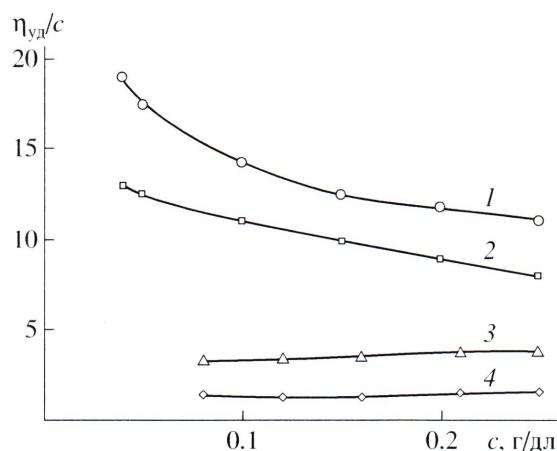


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации в них хитозана (1, 3) и модифицированного хитозана (2, 4). Растворитель 0.33 М раствор уксусной кислоты в воде (1, 2) и 0.33 М раствор уксусной кислоты в воде, содержащий 0.3 М NaCl (3, 4). $T = 21^\circ\text{C}$.

Растворимость модифицированного хитозана в обычных для хитозана растворителях оказывается ограниченной. Большие количества модифицированного продукта при помещении в подкисленный водный раствор образуют устойчивую дисперсию. Концентрированная дисперсия модифицированного хитозана (5 мас. %) в водном растворе уксусной кислоты оптически менее прозрачна по сравнению с раствором исходного хитозана той же концентрации, что видно на рис. 4. Добавление до 7 моль/л ИПС уменьшает рассеяние до значений, характерных для растворов хитозана. Это позволяет утверждать, что модифицированный хитозан приобретает способность растворяться в водно-органических растворителях.

Таким образом, впервые выполнено модификация хитозана по реакции нуклеофильного присоединения к двойной связи непредельных сложных эфиров. Процесс целесообразно проводить ступенчато с постепенной заменой растворителя, что при степени замещения, равной двум, обеспечивает частичную гидрофобизацию макромолекулы.

В работе предпринята попытка введения в звенья хитозана алкильных групп альтернативным способом – через реакцию с гептадецилизоцианатом (ГДИЦ). Следует отметить, что известен спо-

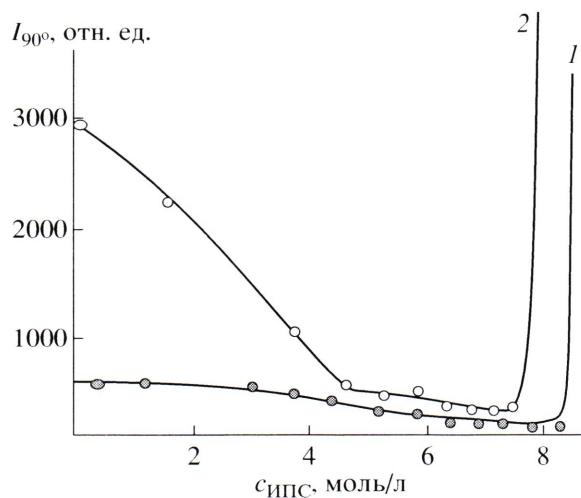
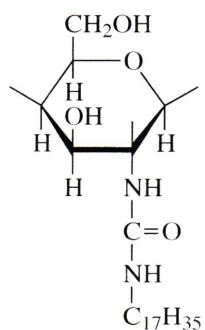


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации ИПС, добавленного к 5%-ному раствору хитозана в водном растворе уксусной кислоты (0.33 моль/л) (1) и к 5%-ной дисперсии модифицированного хитозана в том же растворителе (2).

соб твердофазной модификации хитозана стеариновой кислотой в условиях сдвиговых усилий [8]. Как показали авторы указанной работы, взаимодействие между реагентами в этом случае происходит по ионному механизму. При постановке эксперимента мы основывались на данных [9], свидетельствующих о большей активности изоцианатов в реакциях с аминогруппами, а также гидроксильными группами спиртов по сравнению с водой. ГДИЦ получали перегруппировкой Курциуса из азида [10] стеариновой кислоты нагреванием его раствора в диоксане при 65°C в течение 40 мин. Взаимодействие ГДИЦ с хитозаном наиболее полно происходит в процессе нагревания реакционной смеси при перемешивании до температуры 80°C в течение 4–6 ч. В реакцию вступает до 80% ГДИЦ, что соответствует присоединению 0.8 моля ГДИЦ к 1 молю звеньев хитозана:



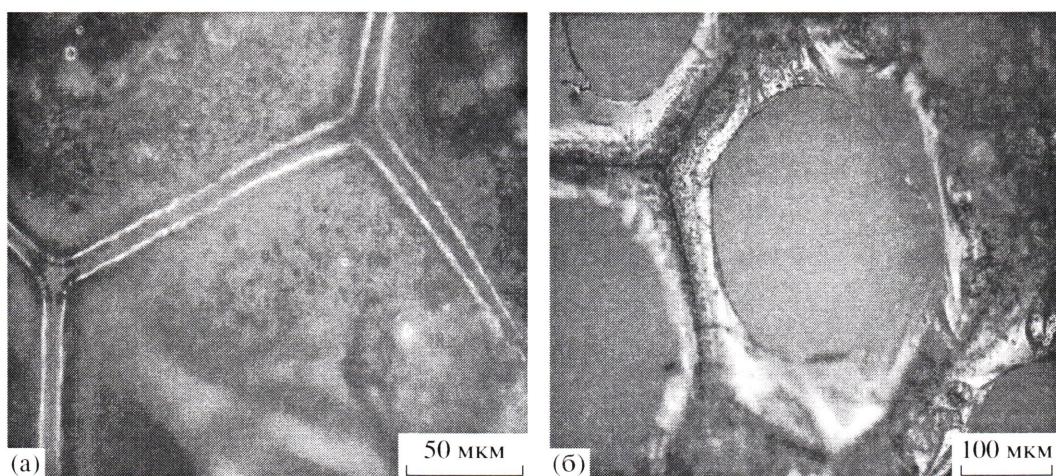


Рис. 5. Микрофотография пленки хитозана, модифицированного гентадецилизоцианатом, сформированной на межфазной границе толуол–водный раствор уксусной кислоты. Увеличение 500 (а) и 200 (б).

ИК-спектр продукта реакции имеет существенные отличия от спектра исходного хитозана. Падает интенсивность полосы поглощения 1655–1590 cm^{-1} , отвечающей колебаниям группы NH_2 , появляется интенсивная полоса 2860–2940 cm^{-1} , отнесенная к радикалу $(\text{CH}_2)_n$. Парная полоса 3360 и 1480 cm^{-1} совпадает с полосами поглощения спектра мочевины [7]. Это позволяет утверждать, что изоцианат реагирует преимущественно с аминогруппой хитозана с образованием замещенной мочевины. Таким образом, в реакциях конденсации непротонированные аминогруппы хитозана также более реакционноспособны, чем гидроксильные.

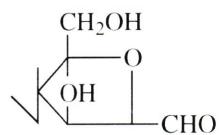
Продукт конденсации представляет собой тонкодисперсный порошок кремового цвета, легко выделяемый из дисперсии, которая образуется в результате реакции. Уменьшение температуры и (или) времени реакции приводит к образованию трудно анализируемой смеси веществ, различающейся размером частиц твердой фазы. Подобрать растворитель для хитозана, модифицированного радикалом C_{17} , не удалось. Однако замечено, что данные производные концентрируются на границе двух несмешивающихся жидкостей (толуола и водного раствора уксусной кислоты) и влияют на поверхностное натяжение, изменяя форму поверхности раздела. Более того, высокомолекулярное производное хитозана при испарении обоих растворителей образовало пленку с регулярной упорядоченной структурой, формирование которой, по-видимому, может быть связано с ориентированием углеводородных радикалов

макромолекул на границе раздела фаз в неполярную жидкость (рис. 5).

Следовательно, введение одного или двух заместителей с углеводородным радикалом C_8 придает хитозану способность растворяться в водно-органических средах, но не обеспечивает его растворимость в органических. Введение углеводородного радикала C_{17} приводит к полной потере растворимости в исследованных растворителях, что отмечают и авторы [8], но придает макромолекуле свойство дифильности. Следует отметить, что растворимость в смешанных растворителях расширяет возможности дальнейшего синтеза.

Использование в синтезе олигомеров заставляет обратить внимание на еще одну возможность модификации, обусловленную появлением в олигомерах новых концевых групп, образующихся при деструкции.

Структура олигомера, получаемого по методу Ван-Слайка без дополнительной обработки восстанавливающими агентами, содержит в качестве концевых группы 2,5-ангидроманнозы [6]:



При определенных концентрациях нитрита натрия наблюдали увеличение вязкости раствора (рис. 6), что, очевидно, связано с образованием разветвленных структур гликана вследствие ре-

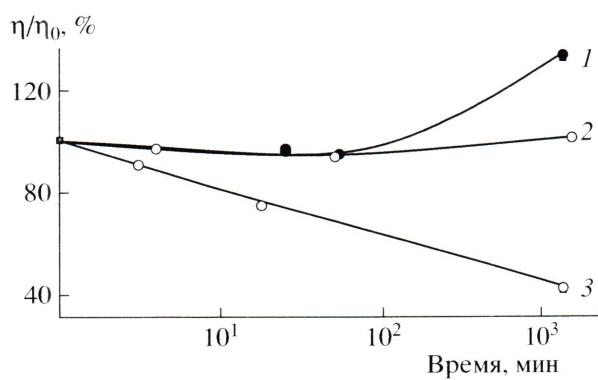


Рис. 6. Изменение во времени вязкости η раствора хитозана (2 мас. % в 2%-ном растворе уксусной кислоты в воде) под действием азотистой кислоты в сравнении с вязкостью исходного раствора η_0 . $v_X : v_{\text{NaNO}_2} = 4300$ (1), 430 (2) и 43 (3).

акции между аминогруппами кольца хитозана и альдегидной группой, возникающей при дезаминировании. При больших концентрациях реагента возникновение разветвлений маскируется сильным понижением вязкости за счет интенсивной деструкции. Следует отметить, что добавление деструктированного хитозана к раствору высокомолекулярного хитозана той же концентрации вызывает значительный рост вязкости, что свидетельствует о протекании реакции между ними.

Подтверждение реакционной способности концевых групп олигохитозана получено также в опытах с олигомерами, образующимися при радикальной деструкции хитозана под действием окислительно-восстановительной системы. В данном случае имеет место непрерывное понижение ММ полимера до значений, при которых олигомер становится водорастворимым (рис. 7). Однако

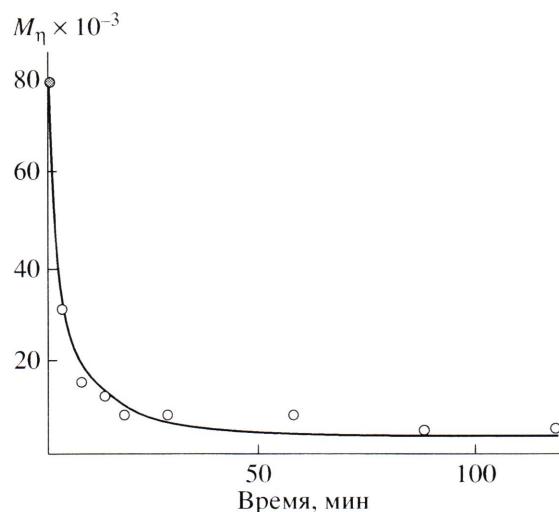
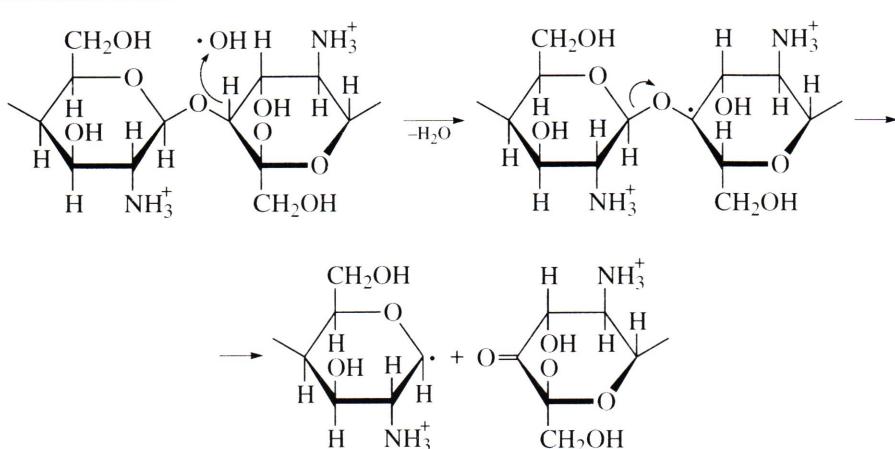


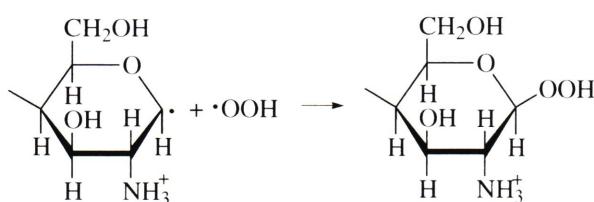
Рис. 7. Изменение ММ хитозана при деструкции его макромолекул в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты под действием радикалов окислительно-восстановительной системы пероксид водорода–аскорбиновая кислота.

выделенный из раствора и высушенный продукт реакции при хранении с течением времени частично теряет растворимость, причем как в воде, так и в водных растворах кислот. Образование нерастворимой фракции также можно объяснить реакциями концевых групп олигохитозана, которые возникают в актах рекомбинации радикалов реакционной системы. В целом указанные процессы могут быть представлены следующим образом.

Инициирование радикального разрыва β -гликановой связи полисахарида происходит с участием радикалов, возникающих при окислении аскорбиновой кислоты пероксидом водорода.



На разных этапах этого сложного процесса возникает целый ряд радикалов и анион-радикалов, таких как OH^\cdot , OOH^\cdot , AA^\cdot , AAH^\cdot (здесь AA и AAH_2 – дегидроаскорбиновая и аскорбиновая кислоты соответственно). Естественно предположить, что перечисленные радикалы могут взаимодействовать с радикалами, возникающими при разрыве β -гликановой связи в хитозане. Так, гидропероксидный радикал может присоединиться к радикалу хитозана, образуя при этом концевую гидропероксидную группу:

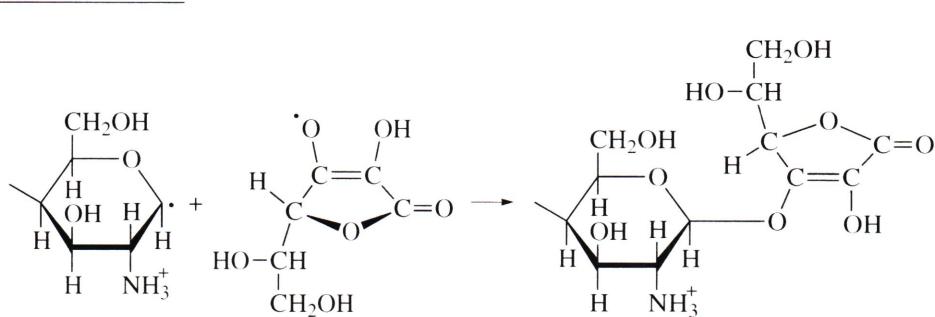


Присутствие гидропероксидных групп выявляли, используя их способность к гомолитическому распаду при повышенных температурах с инициированием полимеризации непредельных мономеров, в нашем случае АН, частично растворимого (7.8 г/100 г H_2O при 20°C) в воде. Экспериментами установлено, что ПАН образуется только в случае нагревания ($T = 70^\circ\text{C}$) раствора АН в присутствии очищенного переосаждением олигохитозана, полученного радикальным разложением. Реакция полимеризации не идет при нагревании раствора АН, содержащего высокомолекулярный хитозан, в растворе олигохитозана с АН, не подвергшемся термической обработке, а также при нагревании раствора АН в воде при тех же условиях.

Именно пероксидные группы могут быть ответственны за сшивку при хранении. Однако мы не исключали и другую причину, связанную с присоединением фрагментов аскорбиновой кислоты к хитозану. Установлено, что ММ олигохитозанов, полученных в реакциях деградации при фиксированном соотношении хитозан–пероксид водорода, но с увеличением количества аскорбиновой кислоты, падает до достижения эквимольного соотношения реагентов в инициирующей системе. Дальнейшее увеличение количества аскорбиновой кислоты не приводит к изменению молекулярной массы олигохитозана. Однако использование возрастающего количества аскорбиновой кислоты по отношению к пероксиду водорода приводит к непрерывному понижению растворимости сухого продукта (рис. 8).

Параллельно проводили глухой опыт – сравнивали растворимость образцов, подвергнутых отдельно воздействию либо пероксида водорода, либо аскорбиновой кислоты. Растворимость хитозана после взаимодействия с аскорбиновой кислотой в растворе вплоть до превращения ее в дегидроаскорбиновую в присутствии кислорода воздуха оказалась существенно пониженной (на 5–10%). Растворимость хитозана, подвергавшегося воздействию пероксида водорода, уменьшилась незначительно, не более чем на 0.5%.

В случае участия радикалов аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот в реакции рекомбинации радикала олигохитозана концевая группировка цепи хитозана будет содержать одну или несколько карбонильных групп. Например,



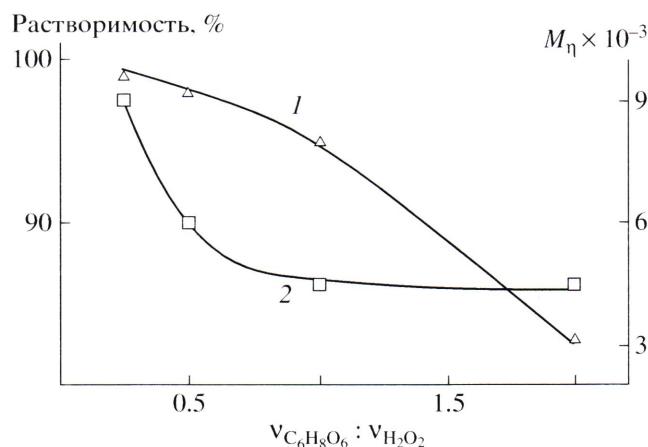
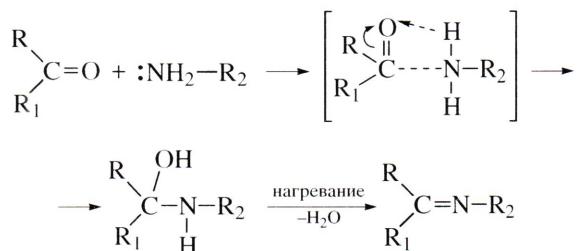


Рис. 8. Изменение растворимости (1) и молекулярной массы (2) олигохитозанов в зависимости от мольного соотношения аскорбиновой кислоты и пероксида водорода в инициирующей системе.

В ИК-спектре олигохитозана имеется двойной пик 1675 и 1660 cm^{-1} , который отвечает валентным колебаниям C=C с наложением колебаний сопряженной системы связей аскорбиновой кислоты [11].

Известно, что карбонильные группы могут вступать в реакцию Лейкарта с аминогруппами:



Дегидроаскорбиновая кислота, имеющая три карбонильные группы, способна “сшивать” цепи хитозана по аминогруппам в трехмерную пространственную сетку. В растворе хитозана такая реакция маловероятна, поскольку в кислой среде аминогруппа протонирована и не может являться нуклеофильным агентом. Однако высаждение олигохитозана из раствора повышением pH среды (нейтрализацией кислоты-растворителя) снижает это ограничение.

Таким образом, использование аскорбиновой кислоты в составе окислительно-восстановительной системы, интенсивно инициирующей радикальную деградацию хитозана, является наиболее вероятной причиной частичной потери рас-

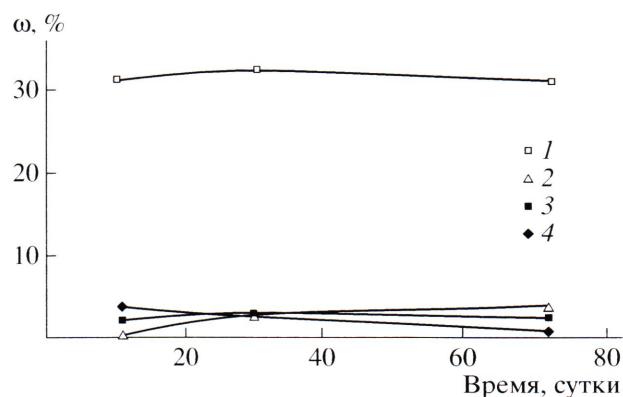


Рис. 9. Зависимость массовой доли ω нерастворимых фракций в олигохитозане от времени его хранения для образцов, обработанных сероводородом (1, 2), и без обработки (3, 4). 2, 4 – образцы высушены при комнатной температуре; 1, 3 – высушены при повышенной температуре.

творимости олигохитозанами при хранении. Но использование именно аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя предпочтительнее по сравнению с обычно применяемыми в окислительно-восстановительных системах ионами переходных металлов, загрязняющих продукт трудно удаляемыми примесями из-за высокой сорбционной способности хитозана.

Для устранения нежелательного действия дегидроаскорбиновой кислоты обрабатывали раствор олигохитозана барботированием газообразного сероводорода, поскольку известно, что дегидроаскорбиновая кислота в этих условиях восстанавливается до аскорбиновой. Результаты, представленные на рис. 9, показывают неэффективность обработки олигохитозана сероводородом. Во-первых, содержание нерастворимых фракций в пределах ошибки гравиметрического способа определения остается неизменным в течение всего времени наблюдения, к тому же олигохитозан, обработанный сероводородом и высушенный при повышенной температуре, оказывается в значительной мере сшитым вследствие нежелательного встраивания серы в молекулу хитозана.

Другим способом восстановления карбонильной группы является реакция оксимирования. Как показал эксперимент, нагревание в течение 6–8 ч раствора олигохитозана с гидроксиламином солянокислым полностью устраниет появление нерастворимых фракций. Однако наиболее раци-

ональным представляется удаление нерастворимых фракций повторным растворением и фильтрацией, поскольку доля нерастворимых примесей в сухом продукте мала и остается постоянной при хранении. Специальными опытами установлено, что при длительном хранении олигохитозана, очищенного от нерастворимых примесей повторным переосаждением спиртом из уксусно-кислого раствора, осадка вновь не образуется.

Результаты исследования выявили, что реакции функциональных групп хитозана и олигохитозана с непредельными эфирами и азидами карбоновых кислот эффективны при создании продукта, растворяющегося в смешанных растворителях. Модифицированные молекулы обладают свойствами дифильности и способны ориентироваться на границе двух несмешивающихся жидкостей, отличающихся полярностью.

Вискозиметрическими исследованиями показано, что концевые группы олигохитозана, полученного по реакции Ван-Слайка, проявляют высокую активность в реакции с аминогруппами хитозана, приводя к разветвленному продукту. Концевые группы олигохитозана, образующегося при радикальной деградации под действием окисительно-восстановительной системы, отвечают за появление при высушивании олигохитозана нерастворимых фракций, содержание которых не превышает 3 мас. %. Удаление нерастворимых фракций достигается повторным переосаждением. Показано, что карбонильные группы, возникающие на концах деградированных цепей, вступают в реакцию оксимирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быкова В.М., Немцов С.В. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.И., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 6.
2. Zong Z., Kimura Y., Takahashi M., Yamane H. // Polymer. 2000. V. 41. P. 899.
3. Чернецкий В.Н., Нифантьев Н.Э. Пат. 96100383/04 Россия. 1997.
4. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.В., Лысенко Е.Б., Нузыга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
5. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Сорокина М.А., Пастухов М.О. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 857.
6. Етсуко Накао. Пат. 4831001/05 Япония. 1990.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1971.
8. Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 941.
9. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры / Под ред. Апухтиной Н.П. Л.: Химия, 1973. С. 33.
10. Тигер Р.П. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 931.
11. Дэвис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С. Химия и биохимия. М.: Мир, 1999. С. 51.

Preparation of Alkyl-Containing Derivatives of Chitosan and Its Oligomers in Polymer-Analogous Reactions

E. N. Fedoseeva^a, A. V. Budruev^a, L. A. Smirnova^a, Yu. D. Semchikov^a, and V. B. Fedoseev^b

^a Nizhni Novgorod State University,

pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Nizhni Novgorod Branch, Blagonravov Institute of Engineering Science, Russian Academy of Sciences,

ul. Belinskogo 85, Nizhni Novgorod, 603024 Russia

e-mail: enfedoseeva@front.ru, vbfedoseev@mailnnov.ru

Abstract—It has been shown that the interaction of chitosan and oligochitosan with unsaturated acrylic esters via the nucleophilic addition mechanism and their condensation with heptadecyl isocyanate yield hydrophobic alkyl-containing derivatives of the above polymers. The method of modification of oligochitosan in reactions via end functional groups is developed.