

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

УДК 544.3.01:544.3.032.1:544.3.032.4:541.64

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДА

Н.В. Захарова<sup>1</sup>, А.П. Филиппов<sup>1</sup>, О.О. Московских<sup>2</sup>,  
С.Н. Зелинский<sup>3</sup>, В.В. Анненков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна; высшая школа технологии и  
энергетики

191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

<sup>3</sup>Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии  
наук, Иркутск, Россия

Получены новые привитые сополимеры хитозана с поли-N,N-диметилакриламидом двух составов. Буферные растворы (рН=4.01, «Нанпа», США) сополимеров исследованы методами статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии. Получены значения молекулярных масс, гидродинамических радиусов  $R_h$  и радиусы инерции  $R_g$ , вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  и характеристической вязкости  $[\eta]$ . Молекулярные массы образцов  $M_w$  составляли 400 и 710 кДа. Показано, что оба образца привитых сополимеров имеют низкие плотности прививки боковых цепей:  $z = 0.08$  и  $0.03$ .

**Ключевые слова:** молекулярные щетки (привитые сополимеры), хитозан, поли- N,N – диметилакриламид, статическое и динамическое светорассеяние, вискозиметрия.

DOI 10.26456/vtchem2019.3.10

### ВВЕДЕНИЕ

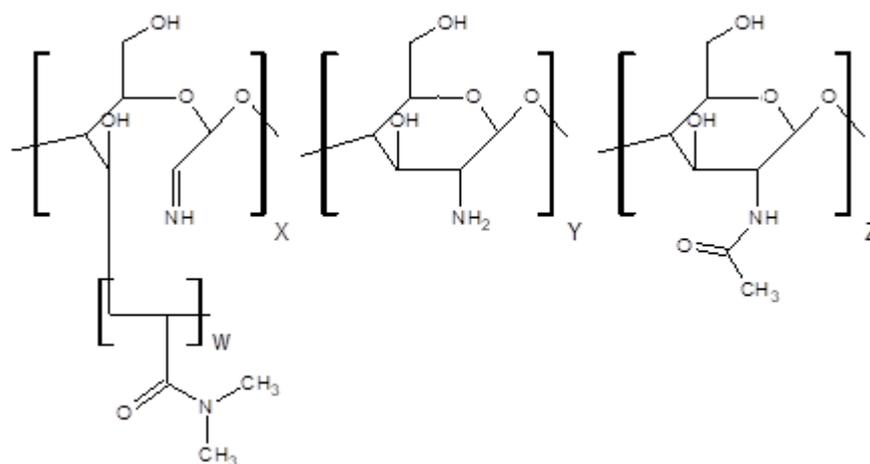
В настоящее время растет интерес к биodeградируемым природным полимерам, среди которых особое место занимают хитин, являющийся вторым по распространению биополимером на Земле после целлюлозы, и его деацетилированное производное - хитозан (Хт) [1]. Хитозан широко используется в медицине и фармакологии для покрытий ран и ожогов, направленной системы доставки лекарственных средств, так как он обладает высокой адсорбционной активностью, биodeградируем, физиологически активен, биосовместим, не токсичен и не карциногенен [1-4]. Благодаря способности к образованию пленок

и волокон, уникальным сорбционным и комплексообразующим свойствам Хт и его производные перспективны для создания ионообменных мембран, используемых при ультрафильтрации и диализе, в качестве специальных сорбентов и флокулянтов. [1]. С другой стороны, хитозан очень плохо растворим в органических растворителях и обладает низкими физико-механическими характеристиками, что ограничивает его широкое применение. Наиболее эффективным способом придать Хт растворимость как в водной, так и в органической средах, позволяющим при этом сохранить его биохимические свойства, является прививка на основную цепь полисахарида синтетических полимеров с различной гидрофильностью.

В литературе описаны привитые сополимеры Хт с полиакрилонитрилом, акрилатами или метакрилатами, полиакриловой кислотой, винилпирролидоном, винилпиридинами и винилацетатом, а также с акриламидами [1,5]. При синтезе молекулярных щеток физико-химические свойства модифицированных хитозанов можно тонко регулировать, варьируя плотность прививки и длину боковых цепей [6,7].

Одним из востребованных полимеров является способный образовывать гидрогели N, N-диметилакриламид (ПДМАА). Благодаря гидрофильности и биосовместимости он находит широкое применение в медицинских и фармацевтических областях, включая контактные линзы и доставку лекарств [1]. В работе [5] было показано, что прививка ПДМАА к хитозану приводит к увеличению способности к флуктуации, набухаемости и сорбционной емкости ионов металлов. Данные термического анализа показывают, что такой привитой полимер является термически более стабильным, чем чистый хитозан.

Целью данной работы является определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик и анализ структуры макромолекул привитых сополимеров Хт-прив-ПДМАА с основной цепью хитозана и боковыми цепями поли-N, N-диметилакриламида (Рис. 1, Табл. 1).



Р и с . 1 . Структурная формула модифицированного хитозана

Т а б л и ц а 1 .

Структура Хт-прив-ПДМАА

Образец	Соотношение (Хитозан : N,N-диметилакриламид) моль:моль
Хт-прив-ПДМАА – 1	1:1.57
Хт-прив-ПДМАА – 2	1:2.70

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сополимеров Хт-прив-ПДМАА получены методом, описанным в работе [8]. Использовался образец Хт со степенью деацетилирования 82% (Sigma Aldrich). Строение образцов сополимеров Хт-прив-ПДМАА подтверждено методом ЯМР-спектроскопии (спектрометр «Bruker DPX-400») и потенциометрическим титрованием (ионометр "Multitest").

Растворы Хт и Хт-прив-ПДМАА исследовали методами статического и динамического (ДРС) светорассеяния на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия), оптическая часть которой укомплектована гониометром ALV-SP (источник света - He-Ne лазер Spectra-Physics с длиной волны  $\lambda = 659.2$  нм). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью программного обеспечения DynalS. Измерения проводились в диапазоне углов рассеяния  $\theta = 45 - 135^\circ$ . В качестве калибровочной жидкости использовался толуол, абсолютная интенсивность рассеяния которого  $R_V = 1.38 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ . Данные обрабатывались методом регуляризации А.Н.Тихонова с помощью коррелятора Photocor-PC2 с числом каналов

288 (ЗАО «Антекс», Россия). Эксперименты проводились при температуре  $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

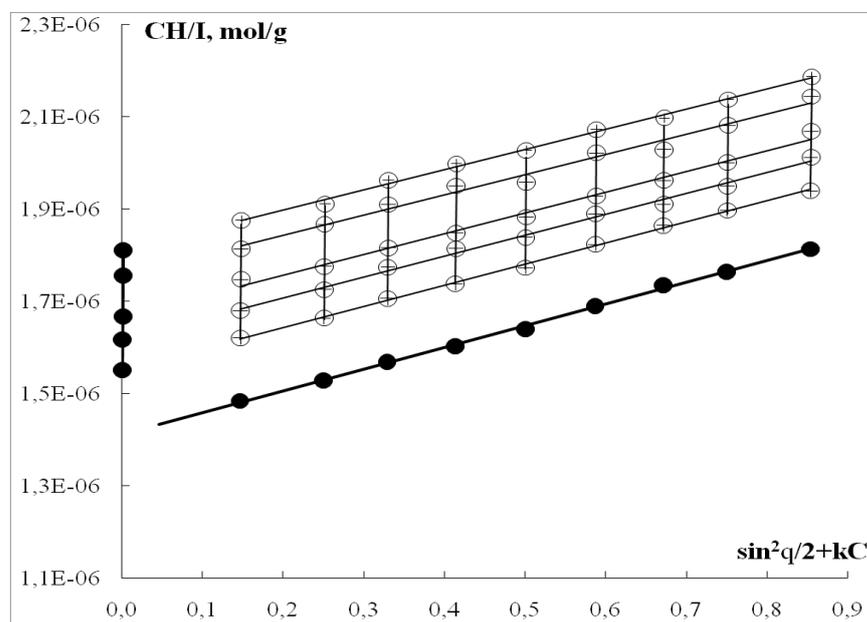


Рис 2. Диаграмма Зимма для буферного раствора ( $\text{pH} = 4.01$ ) Хт-прив-ПДМАА-1:  $I$  – интенсивность рассеяния света,  $H$  – оптический фактор,  $k$  – коэффициент

Гидродинамические радиусы  $R_{h-D}$  макромолекул в буферном растворе ( $\text{pH} = 4.01$ ) были получены по экстраполированному значению  $R_{h-D}(c)$  при конечной концентрации  $c = 0$  г/дл и углах рассеяния  $\theta$  от  $45$  до  $135^{\circ}$ . Значения среднемассовой молярной массы  $M_w$ , радиуса энергии  $R_g$  и второго вириального коэффициента  $A_2$  были найдены методом стандартной двойной экстраполяции Зимма (Рис.2). Значение показателя преломления  $dn/dc$  для сополимеров Хт-прив-ПДМАА измеряли с использованием рефрактометра RA620 (КЕМ, Япония). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре Cannon-Manning Оствальда (Cannon Instrument Company Inc., США).

Все исследованные растворы фильтровались через фильтры Chromafil Xtra PA («Millipore», США-Франция) с диаметром пор  $0.45$  мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения  $M_w$ ,  $R_g$ ,  $A_2$ ,  $R_{h-D}$  и  $[\eta]$ , полученные для исследованных полимеров, приведены в таблице 2. Положительные значения  $A_2 \sim 10^{-4}$  см<sup>3</sup>моль/г<sup>2</sup> свидетельствуют о хорошем термодинамическом качестве водных смесевых растворителей для исследованных полимеров.

Таблица 2  
Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики Хт  
исополимеров Хт-прив-ПДМАА в буфере 4.01

Образец	$dn/dc$	$M_w$ , kDa	$A_2 \times 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> · мол·г <sup>-2</sup>	$R_g$ , нм	$R_{h-D}$ , нм	$R_g/R_{h-D}$	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
Хт *	0.165	270	2.3	56	36	1.6	440
Хт-прив- ПДМАА-1	0.169	708	1.6	37	22	1.7	101
Хт-прив- ПДМАА-2	0.175	401	2.3	33	20	1.65	100

\*) характеристики Хт получены в буфере рН = 1.68.

Уменьшение радиуса инерции  $R_g$ , гидродинамического радиуса  $R_{h-D}$  макромолекул и характеристической вязкости  $[\eta]$  при переходе от Хт к Хт-прив-ПДМАА объясняется более высокой внутримолекулярной плотностью привитых сополимеров. Для исследованных сополимеров были получены близкие значения так называемого параметра формы  $R_g/R_{h-D}$ , которые соответствуют теоретически рассчитанным значениям  $R_g/R_{h-D}$  для полидисперсных полимеров в термодинамически хороших растворителях [9].

Плотность прививки боковых цепей  $z$  можно оценить несколькими способами: (1) используя данные по конверсии мономера; (2) сопоставляя экспериментальные значения ММ привитого сополимера, хитозана и боковых цепей ПДМАА. По второму способу при одинаковых условия синтеза Хт-прив-ПДМАА и привитых сополимеров хитозана с поли-N,N-диэтилакриламидом [7] образцы Хт-прив-ПДМАА-1 и Хт-прив-ПДМАА-2 имеют степень замещения  $z = 0.08$  и  $0.03$  соответственно.

## Список литературы

1. Tripathy J., Mishra D.K., Yadav M., Behari K. // J. Carbohydr. Polym. 2010. 79. P. 40–46.
2. Rinaudo, M. // Prog. Polym. Sci. 2006. 31. P.603 – 632.

3. Anitha A., Sowmya S., Sudheesh Kumara P.T., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R. // Prog. Polym. Sci. 2014. 39. P. 1644 – 1667.
4. Yang Z., Li P., McDonagh A., Li S., Lv M., Li Y., Yu Z., Feng C. // Curr. Org. Chem. 2018. 22. P. 628 – 640.
5. Manoj Kumar Patil, Nayak P.L. // 2011. 1. P. 210–219.
6. Pengfei L., Maolin Z., Jilan W. Radiat. // Phys. Chem. 2001. 61. P. 149–153.
7. Zakharova N.V., Simonova M.A., Zelinskii S.N., Annenkov V.V., Filippov A.P. // Journal of Molecular Liquids. Is. "Suzdal conference 2018". 2018. (in press).
8. Lee, J. W., M. C. Jung, H. D. Park, K. D. Park, and G.H. Ryu. // J. Biomater. Sci. Polymer Edn. 2004.15. P. 1065–1079.
9. Burchard W. Advances in Polymer Science // J. Roovers ed. Branched Polymers II.143.1999. P.113–194.

**Н.В. Захарова<sup>1</sup>, А.П. Филиппов<sup>1</sup>, О.О. Московских<sup>2</sup>,  
С.Н. Зелинский<sup>3</sup>, В.В. Анненков<sup>3</sup>**

**MOLECULAR AND HYDRODYNAMIC CHARACTERISTICS OF  
PRIMATED CHITOSAN COPOLYMERS WITH POLY-N, N-  
DIMETHYLACRYLAMIDE**

**N.V. Zakharova, A.P. Filippov, O.O. Moscowsky, S.N. Zelinskii,  
V.V. Annenkov**

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
199004, Bolshoi pr., 31, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,  
191186, Bolshaya Morskaya street, 18, Saint-Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3,  
664033, Ulan-Batorskaya, P.O. box 278, Irkutsk, Russia

New graft copolymers of chitosan with poly-N,N-dimethylacrylamide of two compositions were obtained. Buffer solutions (pH = 4.01, "Hanna", USA) of copolymers were studied by the methods of static and dynamic light scattering and viscometry. The values of molar masses, hydrodynamic radii  $R_h$  and radii of generation  $R_g$ , the second virial coefficients  $A_2$  and characteristic viscosity  $[\eta]$  are obtained. The molar masses  $M_w$  of the samples were 400 and 710 kDa. It was shown that both samples of graft copolymers have low density of side-chain grafting:  $z = 0.08$  and  $0.03$ .

**Keywords:** molecular brushes (graft copolymers), chitosan, poly-N, N-dimethylacrylamide, static and dynamic light scattering, viscometry.

Об авторах:

ЗАХАРОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: [Na\\_Zar@inbox.ru](mailto:Na_Zar@inbox.ru)

ФИЛИППОВ Александр Павлович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ИВС РАН, e-mail: [afil@imc.macro.ru](mailto:afil@imc.macro.ru)

МОСКОВСКИХ Ольга Олеговна – студент, e-mail: [olya\\_moskovskih@mail.ru](mailto:olya_moskovskih@mail.ru)

ЗЕЛИНСКИЙ Станислав Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник ЛИИ СО РАН, e-mail: [jt1233@mail.ru](mailto:jt1233@mail.ru)

АННЕНКОВ Вадим Владимирович – доктор химических наук, проф. ЛИИ СО РАН, e-mail: [annenkov@lin.irk.ru](mailto:annenkov@lin.irk.ru)

Поступила в редакцию 15 июля 2019 г.