

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. Захарова¹, А.П. Филиппов¹, О.О. Московских²,
С.Н. Зелинский³, В.В. Анненков³

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

²Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна; высшая школа технологии и
энергетики

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

³Лимнологический 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

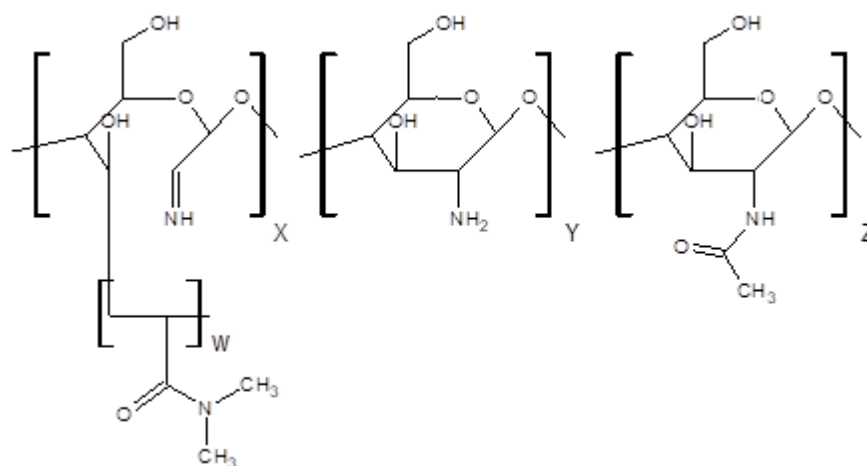
В настоящее время растет интерес к биodeградируемым природным полимерам, среди которых особое место занимают хитин, являющийся вторым по распространению биополимером на Земле после целлюлозы, и его деацетилированное производное - хитозан (Хт) [1]. Хитозан широко используется в медицине и фармакологии 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 (ионметр "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 $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

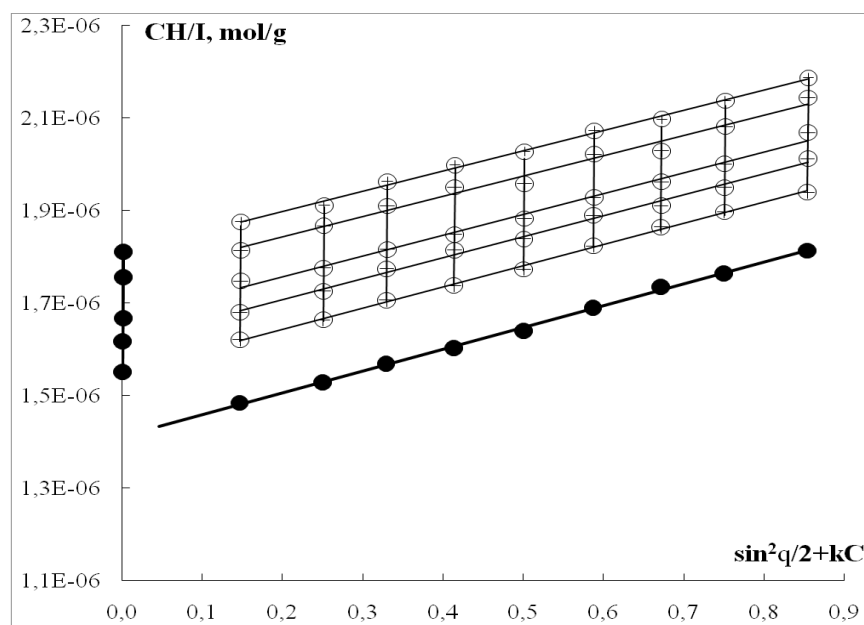


Рис 2. Диаграмма Зимма для буферного раствора ($\text{pH} = 4.01$) ХТ-прив-ПДМАА-1: I – интенсивность рассеяния света, H – оптический фактор, k – коэффициент

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 θ от 45 до 135° . 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 $A_2 \sim 10^{-4}$ см³моль/г² 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 ³ · мол·г ⁻²	R_g , нм	R_{h-D} , нм	R_g/R_{h-D}	$[\eta]$, см ³ ·г ⁻¹
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. Захарова¹, А.П. Филиппов¹, О.О. Московских²,
С.Н. Зелинский³, В.В. Анненков³**

**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**

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

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

³Limnological 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

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 3 (37).

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

МОСКОВСКИХ Ольга Олеговна – студент, e-mail: olya_moskovskih@mail.ru

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

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

Поступила в редакцию 15 июля 2019 г.