

УДК 541.64:539.3:537.8

**Ю. М. Куриленко¹, В. І. Унрод¹, С. П. Бененко¹, В. Л. Демченко²,
Б. Бужевский³, А. Ф. Тимчук⁴**¹Черкаський державний технологічний університет, Україна²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Україна³Торунський університет ім. Коперніка; Польща⁴Одеський національний університет імені І.І. Мечникова; Україна

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ТА ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Отримано композити на основі хітозану та водорозчинного мономеру N-вінілпіролідону в присутності ініціатора полімеризації – персульфату амонію. Проведено вискозиметричні дослідження розчинів хітозану в присутності ініціатору полімеризації. Підібрано оптимальні умови синтезу щеплених кополімерів хітозану з N-вінілпіролідонем (температура, рН, співвідношення компонентів).

Ключові слова: хітозан, N-вінілпіролідон, ініціатор полімеризації, полімерний композит.

Вступ

В останні роки значно зріс науковий інтерес до вивчення структури, властивостей і модифікації хітозану (ХТЗ) – продукту деацетилювання природного полісахариду хітину, що займає за поширеністю друге місце після целюлози. Унікальний комплекс властивостей хітозану (висока реакційна і сорбційна здатність, розчинність в розбавлених органічних і деяких неорганічних кислотах, біологічна активність, біосумісність, відсутність токсичності, гіпоалергенність і т.д.) дозволяють віднести його до числа найбільш перспективних полімерних матеріалів майбутнього [1]. Для повномасштабного використання хітозану в різних галузях необхідно проведення його модифікації, що, зокрема, пов'язано з нерозчинністю у водних середовищах і крихкістю цього полімеру. З метою збільшення розчинності полісахариду у водних середовищах, підвищення фізико – механічних показників плівкових матеріалів на його основі, транспортних властивостей мембран для розділення рідких і газових сумішей, регулювання вологостійкості при отриманні гелів проводять його хімічну модифікацію шляхом взаємодії з вініловими мономерами [2,3]. Серед водорозчинних мономерів особливої уваги заслуговує N-вінілпіролідон (ВП), тому що полімери на його основі знаходять широке застосування в медицині, сільському господарстві та промисловості [4]. Тому слід очікувати, що поєднання властивостей хітозану і полівінілпіролідону (ПВП) в одній композиції перспективно для створення ряду багатофункціональних матеріалів [5,6] для використання в медичній практиці в якості гіпоалергенних матеріалів з регульованим вологопоглинанням для обробки ранових поверхонь, носіїв лікарських препаратів, біологічно активних речовин; в практиці очистки стічних вод підприємств як вискоєфективних катіоноактивних флокулянтів та інших галузях.

Найбільш зручним способом для суміщення вихідних компонентів є отримання щеплених та блоксополімерів ПВП і хітозану, а також створення сумішевих

композицій на основі гомополімерів [7]. Закономірності перебігу прищепленої і блок-сополімеризації водорозчинних мономерів вінілового ряду -N- вінілпіролідону на хітозан та формування заданої структури, вивчення комплексу фізико-механічних властивостей, отриманих кополімерів практично не досліджено. В цьому контексті нами поставлено мета: підібрати оптимальні умови синтезу (температура, рН, співвідношення компонентів) щеплених кополімерів хітозану з ВП в умовах незначної деструкції ланцюгів полісахариду.

Матеріали та методи досліджень

В експериментальній роботі використовували хітозан (ВАТ «Біопрогрес», Щелково) з молярними масами $8.7 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^5$ і ступенем деацетилювання 80-82 %. Масова частка мінеральних речовин не перевищувала 0,6 %; вологи – 6,0 %; нерозчинних речовин 0,1 %. ВП переганяли під вакуумом, відбирали фракцію з температурою кипіння 354,1-354,8 °С при тиску 666,5 Па, вміст основної речовини 98.9 %. В якості ініціатора використовували персульфат амонію (ПСА). Глибину перетворення ВП контролювали ваговим методом. Методами екстракції та ІЧ – спектроскопії очищених продуктів доводили утворення сополімерів. В'язкість розбавлених розчинів полімерів визначали за допомогою капілярного віскозиметра.

Результати та їх обговорення

На основі літературних даних відомо, що пероксиди та їх похідні, що використовуються в синтезі полімерних композитів, спроможні розривати глікозидний зв'язок в молекулі ХТЗ в результаті генерування первинних радикалів на другому вуглецевому атомі піранозного кільця (пов'язаного з аміногрупою) з подальшим перегрупуванням. У цьому випадку спостерігається зниження молекулярної маси полімерів, що підтверджується віскозиметричними дослідженнями. Зниження молекулярної маси полісахариду, що відбувається при взаємодії ХТЗ з персульфатом амонію, негативно позначається на фізико-механічних властивостях одержуваних продуктів. Було досліджено вплив різних концентрацій ініціатора на деструкцію ланцюгів полісахариду (рис. 1) шляхом визначення зміни динамічної в'язкості розчинів хітозану в присутності ПСА в кислому середовищі. На основі здобутих експериментальних даних показано, що при концентрації ПСА більше 10^{-2} моль/л відбувається значна деструкція макроланцюга хітозану – практично на протязі двох годин в'язкість утвореного розчину зменшується в 9 разів. Зменшення концентрації ПСА до 10^{-4} моль/л запобігає деструкції макромолекули хітозану, що підтверджується незначною зміною в'язкості досліджуваних розчинів з часом.

Підвищення температури реакційної суміші від 323 К до 353 К суттєво посилює деструкцію полімерного ланцюгу хітозану (рис. 2). В процесі полімеризації спостерігалось істотне зниження молекулярної маси полісахариду від 140 000 до 30 000. Подальше зменшення молекулярної маси (до 3000) призводить до утворення водорозчинного полімеру.

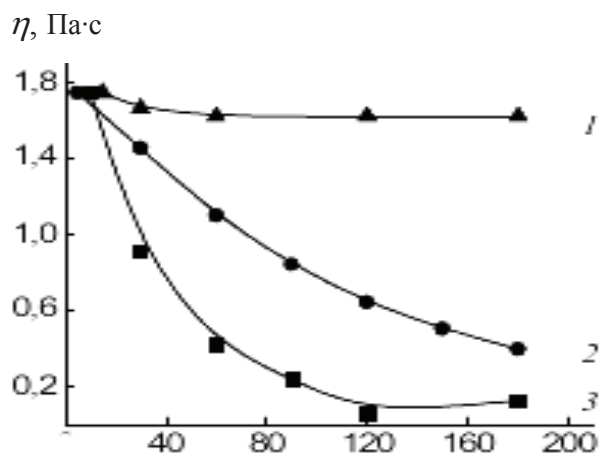


Рис. 1. Залежність в'язкості розчинів хітозану від часу в присутності різних концентрацій персульфату амонію С, моль/л: 1 – $1,0 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1,4 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1,0 \cdot 10^{-2}$. Концентрація хітозану 0,186 моль /л; рН = 4,2; Т= 293 К.

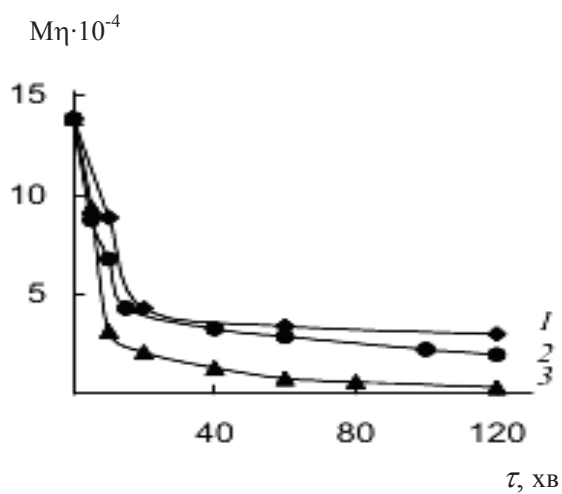


Рис. 2. Зміна молекулярної маси хітозану в присутності ініціатора персульфату амонію з часом в залежності від температури Т,К: 1 – 323; 2 – 333; 3 – 353. Концентрація хітозану 0,186 моль/л. Концентрація персульфату амонію $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таким чином, встановлені оптимальні умови (концентрація ініціатору і температура) прищепленої полімеризації ВП в розчинах хітозану, за яких деструкція ланцюгів полісахариду незначна.

Висновки

Проведено прищеплену сополімеризацію водорозчинних мономерів вінілового ряду N-вінілпіролідону на хітозан в присутності ініціатору – персульфату амонію.

Визначено оптимальну концентрацію ініціатору персульфату амонію та температуру полімеризації для отримання полімерних композитів з певними властивостями, що у подальшому можуть бути використані для отримання матеріалів з регульованими вологопоглинаючими властивостями.

Література

1. *Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение.* / Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М: Наука – 2002.-359с.
2. *Yui T., Kobayashi H., Kitamura S., Imada K.* Conformational analysis of chitobiose and chitosan // *Biopolymers.*- 1994. – Vol. 34 – P. 203-208.
3. *Takashi N., Ryouyusuke M., Katsuhiko N., Takashi N.* Elastic modulus of the crystalline regions of chitin and chitosan // *J. Polym. Sci. B.* -1999.- Vol. 37, № 11.- P. 1191-1196.
4. *Демченко В.Л., Бененко С.П.* Мікрогетерогенна структура та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та одного з оксидів металів (Al_2O_3 , Fe_2O_3) сформованих у постійному магнітному полі // *Вісник ЧДТУ.* – 2010. – №3. – С.126-130.
5. *Куриленко Ю.М., Унрод В.І., Бужевский Б., Качмарек Б., Штомпель В.І., Демченко В.Л., Бененко С.П.* Створення хітозанових плівок, модифікованих альгінатом натрію // *Сб. матеріалів міжнародної научно-практичної конференції «Динамика современной науки».*- *София: «Бял.ГРАД-БГ».*- 2013.- Т. 10. – С. 40-43.
6. *В.І. Штомпель, С.П. Бененко, В.І. Унрод, Т.А. Поліщук, Ю.Ю.Керча.* Особливості структури поліелектролітних комплексів на основі хітозану і поліметакрилової кислоти//*Доповіді НАН України.*- 2013.-№1. – С.137-142.
7. *Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Кирьянов К.В., Дроздов Ю.Н., Прусакова И.И.* Структура и свойства привитых сополимеров и смесей гомополимеров винилпирролидона и хитозана // *Высокомолек. соед. Сер. А.* – 2005. – Т. 47, № 6. – С. 990-999.

Стаття надійшла до редакції 12.09.13

**Ю. Н. Куриленко¹, В. И. Унрод¹, С. П. Бененко¹, В. Л. Демченко²,
Б. Бужевский³, А. Ф. Тимчук⁴**

¹Черкасский государственный технологический университет, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

³Торунский университет им. Коперника, Польша

⁴Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Резюме

Получены композиции на основе хитозана и водорастворимого мономера N-винилпирролидона в присутствии инициатора полимеризации – персульфата аммония. Проведены вискозиметрические исследования растворов хитозана в присутствии персульфата аммония. Подобраны оптимальные условия синтеза сополимеров хитозана и N-винилпирролидона (температура, pH, соотношение компонентов).

Ключевые слова: хитозан, N-винилпирролидон, инициатор полимеризации, полимерный композит.

J. Kurilenko¹, V. Unrod¹, S. Benenko¹, V. Demchenko²,

B. Buszevski³, A. Tymchuck⁴

¹Cherkassy State Technological university, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

³Torun University by Kopernik, Poland

⁴I.I. Mechnikov Odessa National University, Ukraine

PREPARATION OF THE POLYMERIC COMPOSITES OF BASED ON CHITOSAN AND POLYVINYLPIRROLIDONE

Summary

The process of the preparing compositions based on chitosan and water-soluble monomer N-vinylpyrrolidone in the presence of ammonium persulfate polymerization initiator are determined. The viscometric studies in the presence of chitosan solutions of ammonium persulfate are conducted. The optimum conditions for the synthesis of copolymers with chitosan and polyvinylpyrrolidone (temperature, pH, mixing ratio) are proposed.

Keywords: chitosan, polyvinylpyrrolidone, polymerization initiator, polymeric composite.