ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 516–520

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.64;539.199

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИВИВКИ ФУНКЦИОНАЛЬНО АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ НА ХИТОЗАНЕ

© 2019 г. М. Л. Ерицян[a,*], Г. С. Петросян[b], Р. А. Карамян[a], Л. Н. Ерицян[b], А. М. Арустамян[a]

[a]Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, 0010 Ереван, Армения

[b]Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци, 0025 Ереван, Армения

*e-mail: mejlum.yeritsyan@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2018 г.

Изучена кинетика прививки функционально-активных мономеров: N-метилолморфолина, N-метилолакриламида и N-метилолметакриламида к молекуле хитозана. Определены значения констант скорости и энергии активации процессов прививки указанных мономеров к гликозоаминному полимеру. На основании полученных данных сделано заключение относительно активности прививки изученных N-метилольных производных мономеров к хитозану.

Ключевые слова: хитозан, прививка, мономеры: N-метилолморфолин, N-метилолакриламид и N-метилолметакриламид, константа скорости, энергия активации, сорбент, активность мономера

DOI: 10.1134/S0044453719040125

По функционально-активным производным хитозана ($X_{ТЗ}$) достаточно много работ, из которых особого внимания заслуживают работы авторов [1–4]. Хитозан и его гомологи, являясь экологически чистыми продуктами, нашли широкое применение в медицине в качестве лекарственных препаратов нового поколения, а также при разработке адресных систем для доставки необходимых лекарств в больной участок живого организма [4–6]. Хитозан по сравнению с другими полисахаридами обладает значительным преимуществом, а именно наличием в его составе активной аминной функциональной группы, способствующей синтезу его новых производных с заданными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование целенаправленной модификации хитозана для получения новых функционально-активных производных и дальнейшего их использования в качестве сорбентов для очистки сточных вод как от ионов тяжелых металлов (Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, As^{5+}, Pb^{2+}, Pb^{4+} и др.), так и от токсичных неорганических и органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы:

– хитозан ($X_{ТЗ}$) марки “пищевой” с молекулярной массой 180 кДа (произведен по ТУ 9289-067-004-78124-03 ЗАО “Биопрогресс” ВНИТИБП п. Биокомбината г. Щелково Московской области);

– акриламид марки “х. ч.”, метилакриламид марки “ч. д. а.”, морфолин марки “ч. д. а.”,

– 38%-ный водный раствор формальдегида;

– N-метилолморфолин (ММ), N-метилолакриламид (МАА) и N-метилолметакриламид (ММАА) получены согласно [7].

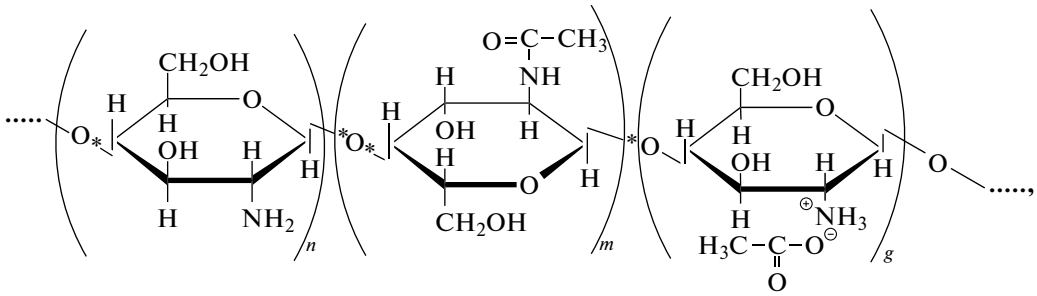
Глубина прививки МАА, ММАА и ММ к молекуле $X_{ТЗ}$ определена элементным анализом на азот.

Методика эксперимента – процесса прививки МАА, ММАА и ММ на $X_{ТЗ}$. 2 г $X_{ТЗ}$ растворяют в 90 г 2%-ного водного раствора уксусной кислоты, далее при постепенном перемешивании нагревают до 85°С и после достижения полной гомогенизации приготовленной смеси по каплям вводят 0.5 молярный водный раствор NaOH до достижения значения pH раствора, равного 5.6. Затем в реакционную массу вводят 2 г МАА (или ММАА), растворенного в 10 мл воды. В случае модификации $X_{ТЗ}$ соединением (ММ) в реакционную смесь, содержащую 2.7 г $X_{ТЗ}$, вводят 1.05 г ММ, растворенного в 10 мл воды. При значениях времен проведения реакции, указанных в таблицах, отбирают пробу объемом 3 мл, и полимер высаживают в водно-спиртовом растворе (вода : спирт = = 1 : 1 по объему). Осадок неоднократно промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом (1.5–2 мм рт. ст.) при 60–65°С до достижения постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

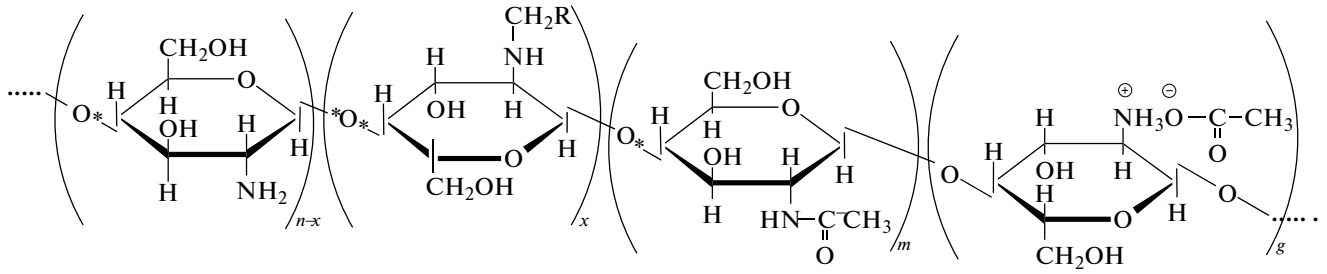
Модификация хитозана путем прививки на нем функционально-активных соединений с целью их дальнейшего использования в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов представляет определенный научный и практический интерес. Активность и эффективность полимерного сорбента зависят не только от природы и концентрации функциональных групп в модифицированном полимере, но и от их распределения в макромолекулярной цепи. Для придания макромолекуле хитозана сорбционных свойств проведена его модификация указанными функционально-активными соединениями. Для регулирования функционального состава модифицированного хитозана, для придания ему заданного свойства, необходимо оценить значения констант элементарных актов прививки приведенных выше мономеров к молекуле хитозана.

Звеньевой состав хитозана в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты представляется в виде:



где индексы n, m и g представляют собой мольные доли звеньев: $n = 0.47$, $m = 0.08$ и $g = 0.45$.

После модификации макромолекула хитозана имеет следующий звеньевой состав:



где x – доля аминогликозидных звеньев в хитозане, вступивших в реакции прививки с ММ, МАА и ММАА, соответственно; R – природа заместителя, представляющая собой —N O, или –NH–C(O)–CH=CH_2, или –NH–C(O)–C(CH_3)=CH_2.

В табл. 1 представлены текущие значения концентрации МАА и гликозидных звеньев с NH_2-группами [($X_{тз}$–NH_2)] в макромолекуле хитозана в зависимости от времени ведения реакции при различных температурах. Из данных табл. 1 следует, что реакция между ($X_{тз}$–NH_2) и МАА является реакцией второго порядка, константа скорости которой, согласно [6], представляется уравнением

$$k = \frac{1}{t}\frac{1}{A_0 - B_0}\ln\frac{B_0(A_0 - x)}{A_0(B_0 - x)}. \quad (1)$$

На рис. 1 графически представлены зависимости $\ln\frac{B_0(A_0 - x)}{A_0(B_0 - x)}$ от времени ведения реакции (t) при различных температурах, которые позволили оценить значения констант скорости (k, л моль$^{-1}$ мин$^{-1}$) взаимодействия $X_{тз}$ с МАА при этих температурах:

T, °C	65	70	75	80
$k \times 10^3$	4.74	6.54	8.84	9.8

Исходя из уравнения Аррениуса $k = Ae^{-A_a/RT}$ [6], приведенных констант скорости и приведенной на рис. 2 экспериментально установленной зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ оценено значение энергии активации (E_a) реакции между МАА и $X_{ТЗ}$–NH_2, которая оказалась равной 35 ± 0.1 ккал/моль.

Значения констант скорости (k, л моль$^{-1}$ мин$^{-1}$) реакции между ММАА и $X_{тз}$–NH_2 при изученных температурах приведены ниже:

T, °C	65	70	75	80
$k \times 10^2$	2.9	3.81	4.28	5.14

Таблица 1. Текущие значения концентрации (моль/л) звеньев МАА и ($X_{тз}$–NH_2) в макромолекуле хитозана в зависимости от времени ведения реакции при различных температурах; $[МАА]_0 = A_0 = 1.98 \times 10^{-1}$ моль/л; $[X_{тз}–NH_2]_0 = B_0 = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л, X – концентрации гликозидных звеньев с N-замещенными группами в модифицированной макромолекуле хитозана, моль/л

t, мин	65°C				70°C				75°C				80°C			
	$X \times 10^3$	$A \times 10^1$	$B \times 10^2$	$\lg\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^2$	$X \times 10^3$	$A \times 10^1$	$B \times 10^2$	$\lg\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^2$	$X \times 10^3$	$A \times 10^1$	$B \times 10^2$	$\lg\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^2$	$X \times 10^3$	$A \times 10^1$	$B \times 10^2$	$\lg\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^2$
10	1.48	1.96	6.65	0.6	2.2	1.95	6.58	0.86	3.2	1.94	6.48	1.3	3.4	1.94	6.45	1.4
20	3.0	1.95	6.5	1.3	4.3	1.93	6.37	1.7	6.5	1.91	6.15	2.2	6.5	1.91	6.15	2.7
30	–	–	–	–	6.0	1.92	6.2	2.4	7.0	1.89	6.1	3.0	8.6	1.89	5.94	4.0
40	4.8	1.93	6.3	2.0	7.0	1.91	6.1	3.0	11.0	1.87	5.7	4.4	14.0	1.82	5.2	5.2
50	5.6	1.92	6.24	2.5	8.4	1.89	5.96	3.86	13.0	–	–	–	18.0	1.82	5.0	6.4
60	8.8	1.89	5.92	3.9	13.0	1.85	5.5	5.1	16.0	1.79	6.5	6.5	29.0	–	–	–

Экспериментальные результаты аналогичных исследований реакции между ММАА и $X_{тз}$–NH_2 при различных температурах представлены в табл. 2 и на рис. 3, 4 соответственно. Установленное по данным рис. 4 значение энергии активации реакции между $X_{ТЗ}$–NH_2 и ММАА оказалось равным 19 ± ± 0.8 ккал/моль, что значительно ниже значения E_a для реакции $X_{ТЗ}$–NH_2 с МАА (35 ± 0.1 ккал/моль). Столь резкое отличие указывает на большую активность молекулы ММАА по сравнению с МАА, которая, вероятнее всего, обусловлена индуктивным эффектом метильного радикала в ММАА.

При различных температурах была изучена прививка мономера ММ к макроцепи хитозана

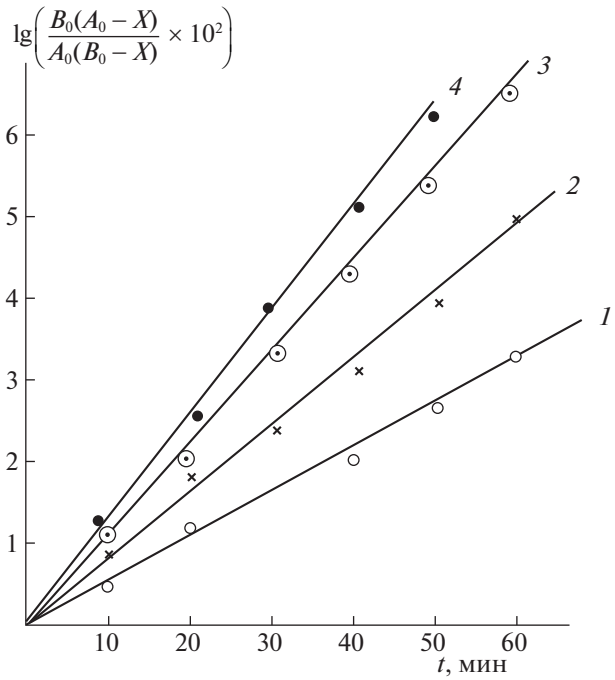


Рис. 1. Зависимости $\lg\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)}$ от t при различных температурах: *1* – 65, *2* – 70, 3 – 75, *4* – 80°C.

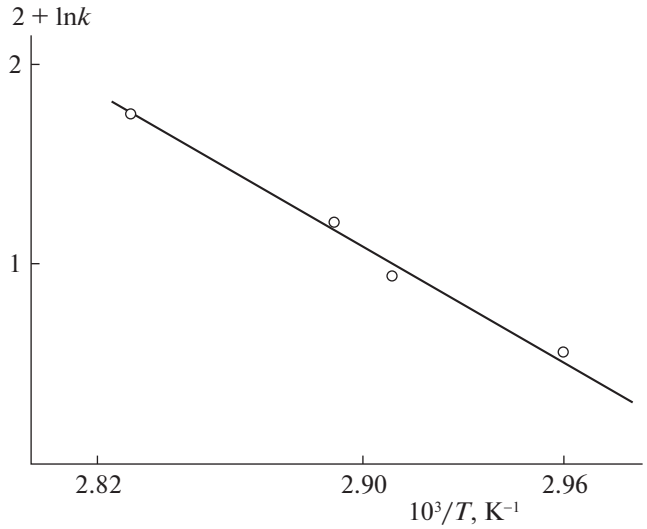


Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ для системы МАА и ($X_{ТЗ}$–NH_2).

Таблица 2. Текущие значения концентраций (моль/л) звеньев ММАА и ($X_{тз}$–NH_2) в макромолекуле хитозана в зависимости от времени ведения реакции при различных температурах; $A_0 = [ММАА]_0 = 1.74 \times 10^{-1}$ моль/л; $B_0 = [X_{тз}–NH_2] = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л; X – концентрации гликозидных звеньев с N-замещенными группами в модифицированной макромолекуле хитозана, моль/л

t, мин	65°C				70°C				75°C				80°C			
	$X \times 10^3$	A	B	$\ln\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^1$	$X \times 10^3$	A	B	$\ln\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^1$	$X \times 10^3$	A	B	$\ln\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^1$	$X \times 10^3$	A	B	$\ln\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)} \times 10^1$
10	3.2	0.1706	0.0658	0.3	4.0	0.17	0.065	0.36	5.1	0.1689	0.0639	0.46	6.0	0.168	0.063	0.54
15	4.2	0.17	0.0648	0.4	6.0	0.168	0.063	0.57	7.1	0.1669	0.0619	0.64	8.6	0.1654	0.0604	0.8
20	6.3	0.168	0.0627	0.6	8.2	0.1658	0.0608	0.8	10.0	0.1642	0.0592	0.92	11.3	0.1627	0.0577	1.1
25	7.3	0.1667	0.0617	0.7	9.8	0.1642	0.0592	0.95	11.8	0.1622	0.0572	1.14	13.8	0.1602	0.0552	1.39
30	9.4	0.1646	0.0596	0.9	12.1	0.1619	0.0569	1.17	14.1	0.1599	0.0549	1.38	16.8	0.1572	0.0522	1.62
35	11.0	0.163	0.058	1.04	14.0	0.16	0.055	1.35	16.9	0.1571	0.0521	1.6	19.0	0.155	0.05	1.9
40	12.0	0.162	0.057	1.22	15.8	0.1582	0.0532	1.6	18.2	0.1556	0.0508	1.8	20.3	0.1537	0.0487	2.17

($X_{ТЗ}$–NH_2). Динамика взаимодействия между указанными соединениями представлена в табл. 3.

С использованием данных табл. 3, уравнения $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$ для реакции второго порядка [6] и установленные зависимости $\frac{1}{C}$ от t при различных температурах (рис. 5) были определены значения констант скорости взаимодействия ММ с ($X_{ТЗ}$–NH_2) при разных температурах (k, л моль$^{-1}$ мин$^{-1}$):

T, °C	65	70	75	80
$k \times 10^1$	1.37	2.1	2.5	2.8

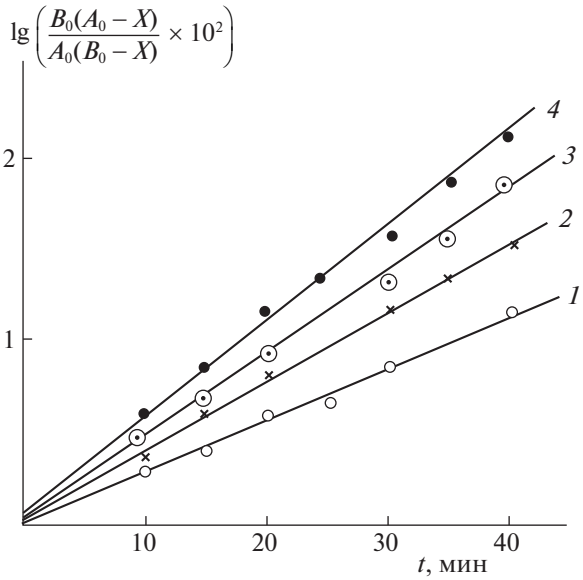


Рис. 3. Зависимости $\ln\frac{B_0(A_0-X)}{A_0(B_0-X)}$ от t при различных температурах; *1–4* – см. рис. 1.

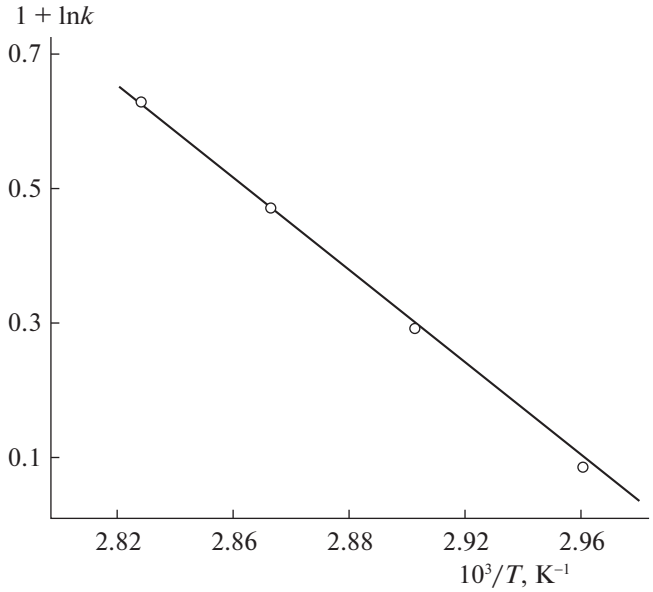


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ системы МААА и ($X_{ТЗ}$–NH_2).

Таблица 3. Текущие значения концентраций ($1/C$, л/моль) звеньев ММ и (X_{T3}–NH_2) в макромолекуле хитозана в зависимости от времени ведения реакции при различных температурах; $[MM]_0 = [X_{T3}–NH_2]_0 = 8.96 \times 10^{-2}$ моль/л, X – концентрации гликозидных звеньев с N-замещенными группами в модифицированной макромолекуле хитозана, моль/л

t, мин	65°C		70°C		75°C		80°C	
	$X \times 10^2$	$\frac{1}{C}$	$X \times 10^2$	$\frac{1}{C}$	$X \times 10^2$	$\frac{1}{C}$	$X \times 10^2$	$\frac{1}{C}$
10	0.97	12.51	1.16	12.82	1.39	13.2	1.69	13.75
14	1.4	13.23	1.68	13.73	2.01	14.39	2.4	15.24
25	2.2	14.79	2.7	15.24	3.17	17.24	3.8	19.38
37	3.0	16.78	3.7	17.36	4.0	20.16	4.4	21.2
50	4.0	19.0	4.32	21.55	4.75	23.75	5.03	25.44

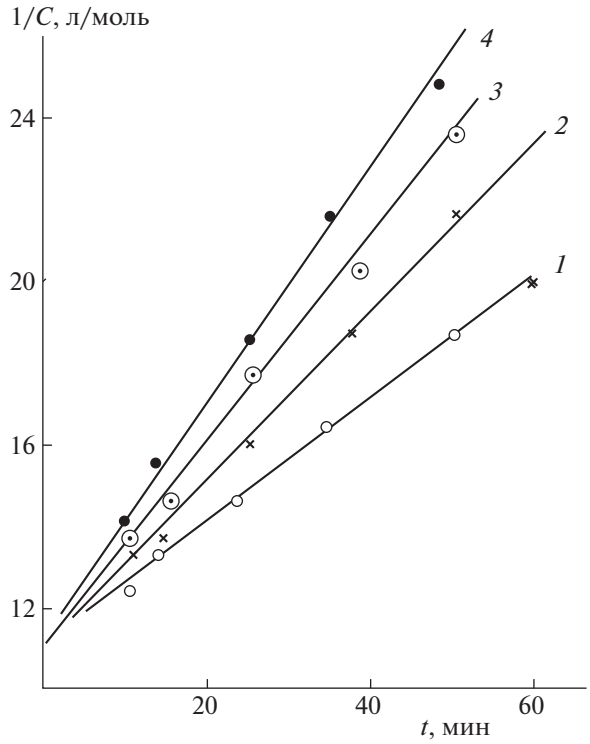


Рис. 5. Зависимости $\frac{1}{c}$ от t при различных температурах ; *1–4* – см. рис. 1.

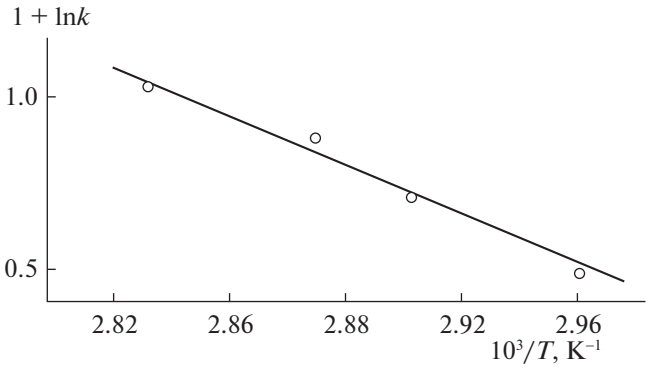


Рис. 6. Зависимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ системы ММ и (X_{T3}–NH_2).

а из зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 6) оценена энергия активации реакции между ММ и X_{T3}–NH_2, которая оказалась равной 18 ± 0.5 ккал/моль.

Таким образом, из сравнения значений для энергии активации, можно заключить, что по убыванию активности метилольных производных МАА, ММАА и ММ к прививке на (X_{T3}–NH_2) исследованные мономеры можно расположить в следующий ряд: ММ, ММАА, МАА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перминов П.А.* Закономерности взаимодействия хитозана с глутаровым ангидридом и их использование при получении ферментсодержащих полимерных материалов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, 2007. 16 с.

2. *Пономарев В.С., Кожакова К.В., Шуленов И.Д. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 7. С. 1619.

3. *Зубарева А.А., Овчинникова Е.В., Ильина А.В. и др.* // Материалы 2-й международной школы “Наноматериалы и нанотехнологии в живых системах. Безопасность и наномедицина”. Пансионат “Заря”. Московская область. 19–24 сентября 2011 г. Тез. докладов. С. 76.

4. *Болгов А.А.* Получение гомологов хитозана и его полимераналогичные превращения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 2009. 23 с.

5. *Акопян Э.А., Маркарян А.А., Атарян О.С. и др.* // Биол. журн. Армении. 2015. № 1. С. 45.

6. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962. С. 168–170.

7. *Барсегян Ж.Б.* Синтез и изучение свойств новых сополимеров акриловой кислоты и акриламида: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ереван: НТЦ ОФХ НАН РА, 2013. 20 с.