



ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ: ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ОСОБЫЙ КЛАСС ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Татьяна Савицкая, Татьяна Шибайло, Евгений Воронец

Химический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Абстракт

Показано огромное значение полимеров в жизни современного человека. Отмечена парадоксальность того факта, что химии полимеров в школе уделяется недостаточно внимания. Сформулировано основное различие свойств низкомолекулярных соединений и полимеров. Приведены результаты исследования структуры и свойств новых продуктов полимерной химии – интерполиэлектролитных комплексов хитозана и сульфата ацетата целлюлозы. Описано использование интерполиэлектролитных комплексов в очистке воды и в качестве энтеросорбента в составе ветеринарных препаратов.

Ключевые слова: полимеры, хитозан, сульфат ацетат целлюлозы.

Введение

Сегодня с определенной долей вероятности можно предсказать, что символом XXI столетия станут нанотехнологии, а вот XX столетие по праву было названо веком полимеров. Пластмассы, волокна, каучук, резина, покрытия, адгезивы, белок, целлюлоза — эти слова, входящие в лексикон современного человека, являются по существу терминами полимерной химии.

Полимеры относятся к высокомолекулярным соединениям, т.е. являются веществами с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до миллионов атомных единиц массы). Молекулы полимеров называются макромолекулами (в буквальном переводе "большие молекулы", от греческого *makros* — большой).

Особыми свойствами полимеров, которые выделяют их из ряда высокомолекулярных соединений, а также отличают от низкомолекулярных соединений, являются набухание перед растворением, высокая вязкость даже сравнительно разбавленных растворов, способность к большим обратимым деформациям (эластичность), а также к волокну- и пленкообразованию (проявление сильной анизотропии свойств). В соответствии с определением Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) "полимер — вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев" (<http://iupac.org/reports/IV/guide.html>).

Важно понять, что особые свойства полимеров определяются не столько числом атомов в макромолекуле, сколько способом объединения простейших частей, или элементов структуры, в макромолекулу: макромолекулы имеют цепное строение. Именно сочетание большой молекулярной массы с периодичностью строения, т.е. повторением вдоль цепи одной и той же структурной единицы или чередованием различных структурных единиц, способствует появлению у полимеров необычных свойств (Савицкая, 2000).

Простейшей моделью полимерной цепи является ожерелье из одинаковых или различных бусин. По-гречески *polu* — много, *meros* — часть. Полимеры синтезируются из

простых молекул, так называемых мономеров (*mono-* один) в процессе полимеризации. Макромолекулы являются основой всего живого. Люди, животные и растения не могли бы существовать без структурных, транспортных и резервных макромолекул. Жизнь не воспроизводилась бы без макромолекул ДНК и РНК. Без макромолекул наш обед состоял бы только из воды, сахара, жиров, витаминов и солей; мы были бы вынуждены обходиться без мяса, яиц, хлеба, овощей и фруктов. Мы были бы лишены крыши над головой, так как древесина, да и многие строительные материалы состоят из макромолекул. Без макромолекул не было бы ни мобильных телефонов, ни компьютеров.

Макромолекулы можно рассматривать как исключительно мелкие ячейки для хранения информации, которая может быть зашифрована в виде определенной последовательности расположения различных атомных групп вдоль цепи. Этот принцип реализован в природе, где генетическая информация записывается в виде последовательности расположения звеньев, содержащих пуриновые и пиримидиновые основания, в макромолекулах ДНК.

Если роль макромолекул так велика, тогда почему их так бегло упоминают в школьном курсе химии?

В истории человечества традиции часто играют огромную роль, и наука, будучи частью истории, не является исключением. Химия сложилась как наука о взаимных превращениях низкомолекулярных соединений, которые было легко исследовать и охарактеризовать. Задолго до того, как была выдвинута идея макромолекулярного строения, прекрасное здание химической науки уже было воздвигнуто. В этом здании не оказалось места вновь прибывшим. Даже в наши дни студенты некоторых специальностей могут изучать химию, не услышав ни слова о макромолекулах. И это очень печально. Поскольку знание взаимосвязи между химическим строением макромолекул и их физической структурой в блоке, а также между физическими свойствами полимеров и явлениями, которые мы наблюдаем вокруг себя каждый день, может для многих учащихся представить интерес, и поможет лучше ориентироваться в повседневной жизни. Например, можно узнать, что сладкий вкус картофеля при неправильном хранении, затвердевание современных клеев являются примерами химических реакции с участием полимеров, а процессы очерствения хлеба, глажения ткани следует рассматривать как примеры физических переходов полимеров из одного состояния в другое (Элиас, 1990).

Наука о полимерах стала развиваться как самостоятельная область знания к началу второй мировой войны и сформировалась как единое целое в 50-х гг. XX столетия, когда была осознана роль полимеров в развитии технического прогресса и жизнедеятельности биологических объектов. Она тесно связана с физикой, физической, коллоидной и органической химией и может рассматриваться как одна из базовых основ молекулярной биологии, объектами изучения которой являются биополимеры.

В природе взаимодействие между комплементарными (дополняющими) биополимерами ответственно за самосборку большинства биологических структур. Например, двойная спираль ДНК обусловлена именно таким взаимодействием. В химии полимеров аналогичное взаимодействие имеет место между макромолекулами, которые содержат отрицательно заряженные (анионогенные) и положительно заряженные (катионогенные) функциональные группы и являются вследствие этого электростатически комплементарными друг другу. Результатом реакции соединения противоположно заряженных ионов являются интерполиэлектролитные комплексы. Эта реакция имеет ярко выраженный кооперативный характер, т.е. одновременно образуется множество связей. Как это происходит? Случайные столкновения полимеров приводят к возникновению точечных контактов в виде солевых связей соседних ионных пар, подобно сцеплению звеньев застевки молнии (рис. 1).

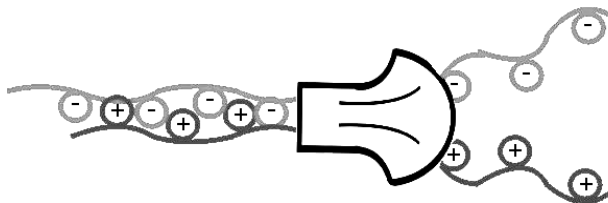


Рис. 1 Схема взаимодействия полиэлектролитов

Этот процесс происходит с достаточно большой скоростью, но не мгновенно, как можно было бы предположить, исходя из его кооперативного характера. Медленная стадия обусловлена необходимостью соответствующей ориентации в пространстве участков цепей полиионов, участвующих в реакции. Эта реакция в определенном смысле не имеет аналогов в химии низкомолекулярных веществ, так как ее полимерный продукт является устойчивым даже в том случае, если взаимодействие между звеньями комплементарных молекул очень слабое. Устойчивость обеспечивается тем, что длина макромолекулы велика и соответственно велико число образованных связей.

Как следует из данных (Ильина, 2005) наибольший интерес представляют полиэлектролитные комплексы на основе природных полимеров. Они же являются наименее изученными. Вашему вниманию предлагаются результаты исследования условий синтеза и свойств таких комплексов на основе производных хитина и целлюлозы.

Основная часть

Целлюлоза и хитин относятся к классу полисахаридов и являются самыми распространенными в природе и широко применяемыми полимерами. Целлюлоза (рис. 2) содержится в коре и древесине деревьев, стеблях растений: хлопок содержит более 90 % целлюлозы, деревья хвойных пород – свыше 60%, лиственных – около 40%. Прочность волокон целлюлозы обусловлена тем, что в них имеются области, в которых макромолекулы упакованы параллельно одна другой. Целлюлоза составляет структурную основу растений.

В животном мире полисахариды «используются» в качестве опорных, структурообразующих полимеров членистоногими (насекомыми и ракообразными). Хитин (рис. 3) служит для построения так называемого внешнего скелета членистоногих. Кроме того, хитин и хитозан составляют основу клеточных стенок грибов (вспомните об увеличении со временем вязкости маринада в заготовленных на зиму грибах. Оно обусловлено растворением хитозана, содержащегося в грибах, в растворе уксусной кислоты).

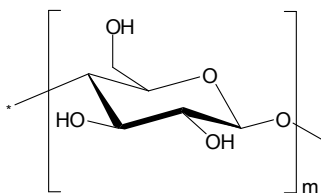


Рис. 2 Повторяющееся звено макромолекулы целлюлозы

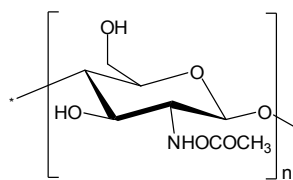


Рис. 3 Повторяющееся звено макромолекулы хитина

Хитозан (рис. 4) получается из хитина деацетилированием. В отличие от нерастворимого хитина, он растворим в водных растворах различных кислот. В связи с этим, а также благодаря комплексу ценных свойств, сочетающихся с биосовместимостью, биоразлагаемостью, хитозан имеет большие перспективы практического

применения и уже сейчас используется в медицине, сельском хозяйстве, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, в биотехнологии.

Из числа комплексов с природными соединениями известны комплексы хитозана с гиалуроновой кислотой и альгинатами, пектином, декстрином, каррагинаном, коллагеном и др. (Ильина, 2005).

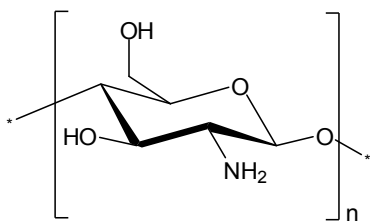


Рис. 4 Повторяющееся звено макромолекулы хитозана

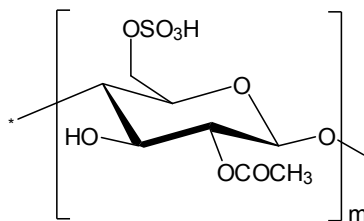


Рис. 5 Повторяющееся звено макромолекулы сульфата ацетата целлюлозы

Нами получены интерполиэлектrolитные комплексы на основе хитозана и водорастворимого производного целлюлозы – сложного смешанного эфира, содержащего сульфатные и ацетатные группы (рис. 5). В реакции образования интерполиэлектrolитных комплексов между хитозаном и производным целлюлозы основным типом взаимодействия является электростатическое, которое реализуется между группами $-\text{OSO}_3^-$, принадлежащими производному целлюлозы, и NH_3^+ , принадлежащими хитозану в кислотном растворе (рис. 6).

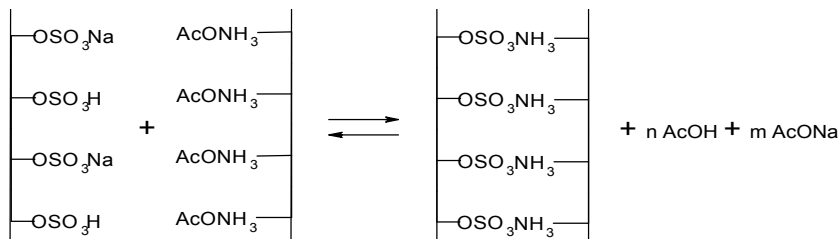


Рис. 6 Схема образования интерполиэлектrolитного комплекса

Простейшим способом синтеза интерполиэлектrolитного комплекса хитозана и производного целлюлозы является смешение их растворов. При этом комплекс выделяется в виде нерастворимого продукта. В качестве растворителя нами были использованы 1% водные растворы уксусной кислоты и ее хлорпроизводных: моно-, ди- и трихлоруксусной кислот. Оказалось, что сливание растворов хитозана и производного целлюлозы в любом объемном отношении при интенсивном перемешивании приводит к получению равномерно распределенной по объему фибриллярной (волоконистой) массы независимо от состава растворителя. При капельном методе смешения растворов исходных полимеров можно получить частицы в форме прозрачных микрокапсул, непрозрачных частиц, имеющих форму эритроцитов и т.д. (рис. 7 а–в)

Если смешивать очень разбавленные растворы полимеров, образуется суспензия (взвесь твердых частиц в жидкости) интерполиэлектrolитного комплекса (рис. 7 г), частицы которой имеют размер порядка 1 мкм. В этом случае форма индивидуальных частиц весьма разнообразна (рис. 8): от частиц неопределенной формы до высокоупорядоченных структур.

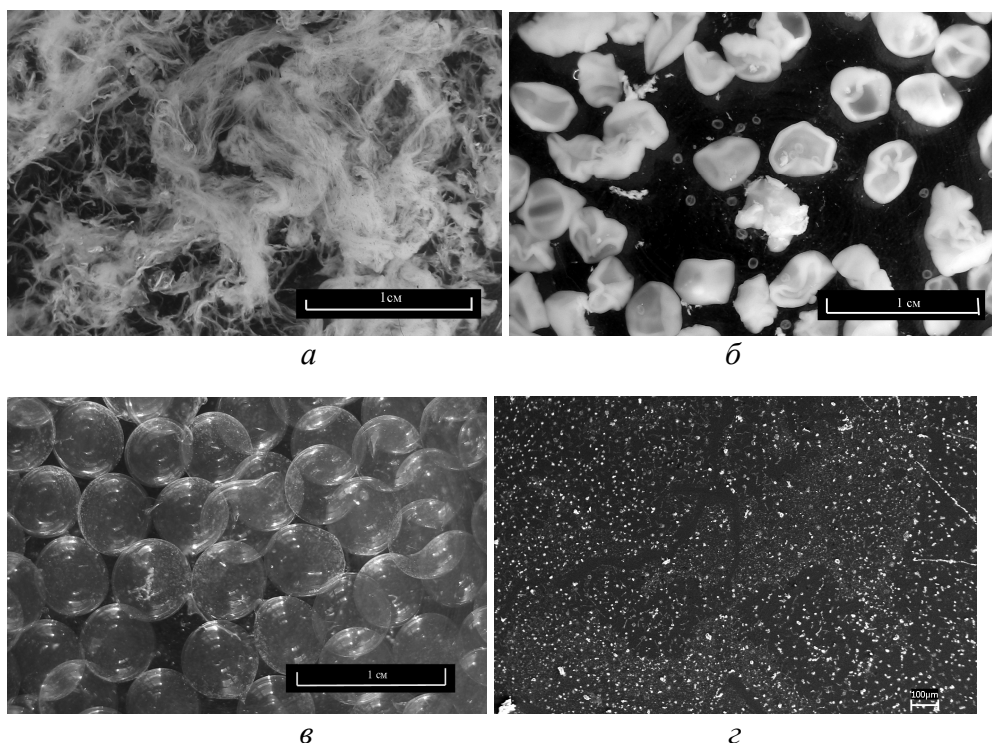


Рис. 7 Фотографии различных по форме частиц интерполиэлектролитного комплекса (а–в) и микрофотография суспензии (г).

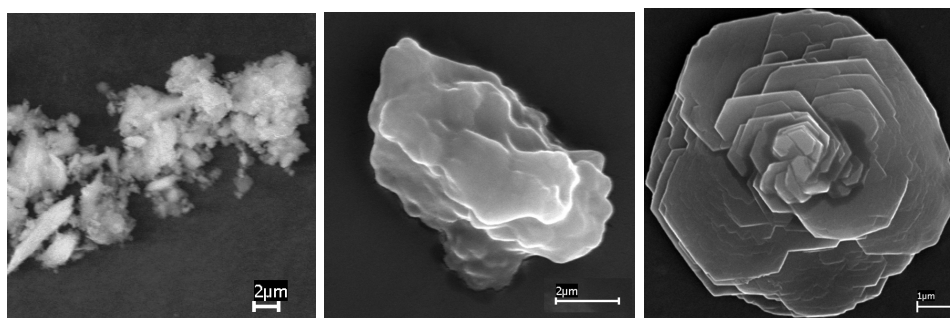


Рис. 8 Микрофотографии частиц интерполиэлектролитного комплекса, полученных при капельном смешении разбавленных растворов хитозана и сульфата ацетата целлюлозы.

Полученные нами результаты рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что свойства полученных интерполиэлектролитных комплексов не являются простой комбинацией свойств исходных полимеров. Интерполиэлектролитные комплексы представляют собой особый класс полимерных веществ (Савицкая, 2008).

В качестве возможных областей применения интерполиэлектролитного комплекса на основе хитозана и производного целлюлозы можно предложить процесс очистки воды и ветеринарию. Остановимся на этом подробнее.

В технологии процесса очистки поверхностных вод на водоочистных станциях, производящих питьевую воду, в отдельные периоды (весной и осенью) загрязнение воды становится особенно сильным и вводится стадия углевания. Под углеванием понимают введение в загрязненную воду порошкообразного угля. После этого уголь, который адсорбировал на себя различные загрязнения, необходимо отделить от воды, что достигается отстаиванием с последующей фильтрацией.

Ученые НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета разработали уголь, который имеет повышенное сродство к воде, вследствие присутствия на его поверхности водорастворимого полимера. Такой модифицированный уголь быстро диспергируется в воде до мельчайших частиц, что повышает эффективность его действия как адсорбента загрязнителей воды. Однако уголь со столь мелкими частицами трудно задержать на фильтрах. Для укрупнения частиц угля мы предположили ввести в суспензию угля в воде небольшое количество раствора хитозана, который за счет реакции с макромолекулами сульфата ацетата целлюлозы связывает частицы угля, образуя между ними своеобразный мостик из интерполиэлектrolитного комплекса. Образование укрупненных частиц угля, которые имеют вид хлопьев (флокул), называется флокуляцией. Микрофотографии частиц волокнистого угля АУТ–МИ и флокул на их основе представлены на рис. 9. На рис. 10 процесс флокуляции частиц угольной суспензии с помощью интерполиэлектrolитного комплекса представлен схематически.

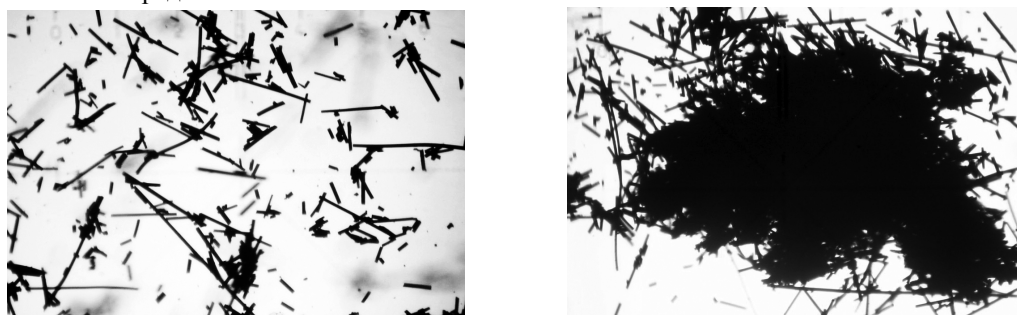
*a**б*

Рис. 9 Микрофотография суспензий частиц АУТ–МИ угля до *a* и после флокуляции *б* (увеличение в 150 раз)

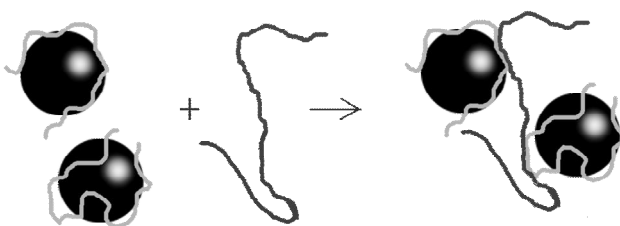


Рис. 10. Схема флокуляции модифицированной угольной суспензии, протекающей по механизму мостикообразования, где 1 – активированный уголь с адсорбированными макромолекулами сульфата ацетата целлюлозы, 2 – макромолекула хитозана.

Использование интерполиэлектrolитного комплекса хитозана и сульфата ацетата целлюлозы как флокулянта при очистке воды интересно еще и тем, что хитозан сам является хорошим сорбентом. Полученные результаты удаления из загрязненной воды различных ионов адсорбционно–флокуляционным методом представлены в табл. 1. Как

следует из данных табл. 1, степень удаления ионов Ca^{2+} составляет 98 %, а ионы железа удаляются полностью. Использование углевания в сочетании с флокуляцией частиц угля интерполиэлектродитным комплексом на основе хитозана перспективно также с точки зрения удаления из воды нитратов и нитритов.

Таблица 1. Результаты адсорбционно–флокуляционной очистки воды.

Ион–поллютант	ПДК ⁵ , мг/дм ³	Степень удаления, %
Ca^{2+}	180,0	98
Fe^{3+}	0,3	100
NO_2^-	3,0	83
NO_3^-	45.0	62

Интересной областью применения комплекса хитозана и производного целлюлозы является его использование в качестве добавки в корма цыплят–бройлеров в качестве энтеросорбентного препарата. [Энтеросорбция (от греч. “enteron” – кишки) – метод лечения основанный на связывании и выделении из желудочно–кишечного тракта попавших в него токсических веществ.] Испытания препарата на основе активированного угля и интерполиэлектродитного комплекса были выполнены в институте им. С.Н. Вышелесского Национальной академии наук Беларуси в условиях вивария на 6 группах цыплят–бройлеров 14 дневного возраста. На основании результатов биологических, биохимических и морфологических методов исследования было показано, что введение в рацион птиц экспериментальных препаратов привело к усилению интенсивности процессов метаболизма, увеличению живой массы и выработке иммунитета против болезни Ньюкасла.



Рис. 10. Фотография гранулированного энтеросорбентного препарата на основе активированного угля и интерполиэлектродитного комплекса (размер гранул 3–4 мм)

Заключение

Материал данной статьи может быть использован в школьном курсе химии при изучении вопросов, касающихся химии полимеров. Химия полимеров – это увлекательная наука. В ней сочетаются элементы как химии, так и физики, механики, технологии. Она представляет интерес тем, что полимерные материалы имеют не только промышленное значение, но и окружают нас в повседневной жизни. Полимеры представляют ту

⁵ Загрязненную воду моделировали раствором иона–поллютанта с концентрацией 10 ПДК (предельно допустимая концентрация в питьевой воде)

область химии, где уже многое сделано, но еще остается много места для будущих открытий. Это должно привлекать начинающих исследователей, поскольку каждый может найти в полимерной химии область, которая будет для него интересна. Возможно, это будет исследование интерполиэлектролитных комплексов. В следующей статье мы рассмотрим методику получения хитозана из грибов и интерполиэлектролитных комплексов на его основе.

Литература

Ильина А.В., Варламов А.В. (2005). Полиэлектролитные комплексы на основе хитозана. *Прикладная биохимия и микробиология*, Т.41, № 1, с. 9–16.

Савицкая Т.А. (2000). Структура и свойства полимеров. *Хімія: праблемы выкладання*, . №. 5, с. 3–31.

Савицкая Т.А., Шибайло Т.Н., Гриншпан Д.Д. (2008). Коллоидно–химические свойства интерполиэлектролитных комплексов хитозана и новых водорастворимых производных целлюлозы. *III Международная конференция по коллоидной химии и физико–химической механике, посвященная двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф. Ф. Рейссом* [Электронный ресурс]: Программа и резюме докладов. 24–28 июня 2008 года. Москва: ЛЕНАНД, 2008, 200 с– 1 электрон. опт. диск (CD–ROM)

Элиас Г.Г. (1990). *Мегамолекулы*. Ленинград: Химия. 1990. 272 с.

Summary

POLYMER CHEMISTRY: INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXES ON THE BASE OF CHITIN AND CELLULOSE DERIVATIVES ARE SPECIAL CLASS OF POLYMER SUBSTANCES

Tatsiana Savitskaya, Tatsiana Shybaila, Yaheni Varanec

Chemical Faculty, Belarusian State University, Minsk, Belarus

The great importance of polymers in modern life has been shown. The paradoxicalness of the insufficient attention to polymer chemistry at school has been marked. The main difference between the composition and properties of low molecular compounds and polymer has been formulated. The results of the research of new polymers chemistry products – interpolyelectrolyte complexes of chitosan and cellulose water soluble derivative structure and properties have been presented. The use of interpolyelectrolyte complexes in the adsorption-flocculation water treatment process and as the enterosorbent veterinary preparation has been described.

Keywords: polymers, chitosan, cellulose sulphate acetate.

Received 11 June 2008; accepted 25 November 2008



Tatsiana Savitskaya,

Faculty of Chemistry, Belarusian State University,
Leningradskaya Street, 14, 220030 Minsk,
Republic of Belarus

E-mail: SavitskayaTA@bsu.by

Website: <http://www.bsu.by>

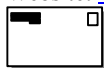


Tatsiana Shybaila

Faculty of Chemistry, Belarusian State University,
Leningradskaya Street, 14, 220030 Minsk,
Republic of Belarus

E-mail: Tatsiana.shybaila@tut.by

Website: <http://www.bsu.by>



Yaheni Varanec,

Faculty of Chemistry, Belarusian State University, Leningradskaya Street, 14, 220030 Minsk, Republic of Belarus

E-mail: martinas@elte.hu

Website: <http://www.bsu.by>