



УДК 541.64:547

**К.Г. Боголицын^{1,2}, А.С. Аксенов¹, И.А. Паламарчук¹, Т.А. Бойцова¹,
О.С. Бровко¹, С.С. Хвиузов¹, Т.В. Левандовская², В.П. Варламов³**

¹ Институт экологических проблем Севера Уральского отделения РАН

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

³ Центр «Биоинженерия» РАН

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, директор ИЭПС УрО РАН, проректор по научной работе и заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 480 научных работ в области развития фундаментальных принципов «зеленой» химии и разработки физико-химических основ процесса переработки древесины.

E-mail: bogolitsyn@iepn.ru



Аксенов Андрей Сергеевич родился в 1982 г., окончил в 2004 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН. Имеет более 40 научных трудов в области химии биополимеров.

E-mail: biopolimer@iepn.ru



Паламарчук Ирина Анатольевна родилась в 1963 г., окончила в 1985 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН. Имеет

70 научных трудов в области химии древесины.

E-mail: irpalamarchuk@mail.ru

около



Бойцова Татьяна Александровна родилась в 1962 г., окончила в 1985 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН. Имеет

70 научных трудов в области переработки лигнинсодержащих материалов.

E-mail: tboitsova@yandex.ru

более



© Боголицын К.Г., Аксенов А.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Бровко О.С., Хвиузов С.С., Левандовская Т.В., Варламов В.П., 2012

Бровко Ольга Степановна родилась в 1960 г., окончила в 1983 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН. Имеет более 120 научных трудов в области физикохимии биополимеров.

E-mail: brovko-olga@rambler.ru



Хвиузов Сергей Сергеевич родился в 1984 г., окончил в 2006 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН. Имеет более 30 научных трудов в области переработки лигнинсодержащих материалов.

E-mail: khiuzov_s@mail.ru



Левандовская Тамара Владимировна родилась в 1949 г., окончила в 1971 г. Ленинградский технологический институт имени Ленсовета, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Северного Арктического федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 50 научных трудов в области органической и экологической химии.

E-mail: tlevande@rambler.ru



Варламов Валерий Петрович родился в 1948 г., окончил в 1972 г. Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией инженерии ферментов Центра «Биоинженерия» РАН. Имеет более 200 работ в области исследования и использования природных биополимеров.
E-mail: varlamov@biengi.ac.ru

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ХИТОЗАНОМ*

Синтезированы сополимеры лигносульфонатов с метилакрилатом, предложен механизм радикальной привитой сополимеризации. Получены полиэлектролитные комплексы сополимеров с хитозаном, оценена их устойчивость.

Ключевые слова: сополимеризация, лигносульфонат, полиэлектролитные комплексы, хитозан.

Конструирование макромолекул с заданными свойствами, регулирование их микроструктуры и строения возможно осуществить, используя реакции сополимеризации. В настоящее время привитые сополимеры, интерес к которым неуклонно растет, рассматривают как перспективные гетерополимерные функциональные материалы [4]. Успехи в этой области высокомолекулярных соединений определяются, в первую очередь, разработкой эффективных методов синтеза функциональных полимеров на основе доступного, в том числе, природного сырья. Среди природных полимеров предпочтение отдается полисахаридам: хитозану, целлюлозе, альгинатам, крахмалу. Однако в последнее время все чаще в качестве функциональных материалов предлагаются также биополимеры ароматической природы, в частности различные производные лигнина. Доступными и вместе с тем реакционноспособными синтетическими реагентами могут служить винильные мономеры.

Химическая модификация природных полимеров синтетическими позволяет значительно улучшить их эксплуатационные характеристики. Наличие в синтезированных сополимерах новых комбинаций функциональных групп позволяет проводить их дальнейшую химическую модификацию с получением полимер-полимерных комплексов, мембран и оболочек микрокапсул. Представляется перспективным использование для модификации водорастворимого производного лигнина – пленкообразующего синтетического полимера полиметилакрилата (ПМА), сополимеризация с которым может привести к образованию эффективных полимерных реагентов многофункционального назначения, что предопределяет актуальность исследований в этом направлении.

Цель работы – синтез привитых сополимеров лигносульфонатов с метил-акрилатом и оценка их способности к образованию полиэлектролитных комплексов с хитозаном.

В качестве объектов исследования использованы: технические лигносульфонаты натрия (ЛСNa), ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжма, ТУ 13-0281036-029–94; метилакрилат (МА), ООО «ВитаРеактив», Нижегородская обл., г. Дзержинск, ТУ 2435-003-52470063–2003; хитозан (ХТ) в протонированной форме, ЗАО «Биопрогресс», Московская обл., ТУ 9289-002-11418234–99.

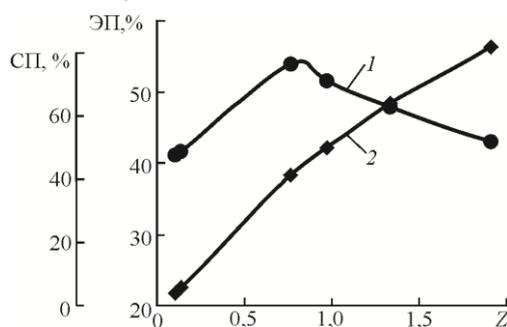
Синтез сополимеров проводили при температуре 95 ... 97 °С в реакторе, снабженном мешалкой, термометром и обратным холодильником. В реактор помещали необходимое количество водного раствора ЛСNa, прибавляли МА при различных соотношениях (Z) реагентов, пероксид водорода в качестве инициатора полимеризации и выдерживали до полной конверсии МА. В результате реакции сополимеризации образуются однородные водные дисперсии, методом налива которых на подложку получали полимерные пленки. Затем проводили экстракцию ПМА из продуктов реакции ацетоном на аппарате Сокслета в течение 70 ч. Условия синтеза подобраны на основании исследований [5]. Выделенный после полимеризации продукт представляет собой либо привитой сополимер МА и ЛСNa, либо смеси гомополимеров ЛСNa и ПМА или ПМА и привитого сополимера.

Функциональные группы в образцах определяли по стандартным методикам. Оптическую плотность лигносульфонатсодержащих растворов измеряли на спектрофотометре UV-1800 (фирма

* Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 16.740.11.0159), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-98803а), программы Президиума РАН (№ 12-П-5-1021) и междисциплинарного проекта УрО РАН (№ 12-М-45-2012).

«Shimadzu», Япония) при длине волны $\lambda = 470$ нм. ИК-спектры образцов (таблетки в бромиде калия) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 («Shimadzu», Япония) в диапазоне частот $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Рис. 1. Зависимость ЭП (1) и СП (2) от соотношения компонентов $Z = C_{\text{МА}}/C_{\text{ЛС}}$ в системе ЛСNa-МА



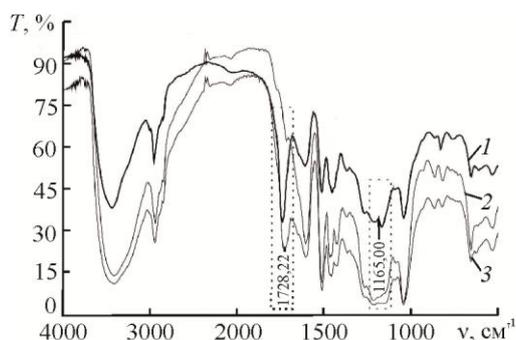
Для характеристики процесса сополимеризации использовали следующие показатели: эффективность

прививки (ЭП) – отношение количества мономера МА, вошедшего в привитой сополимер, к количеству заполомеризованного мономера; степень прививки (СП) – отношение количества МА, вошедшего в привитой сополимер, к массе ЛСNa (рис. 1).

С увеличением доли МА в системе степень прививки возрастает, однако при самой высокой СП и практически 100 %-й конверсии мономера ЭП составляет лишь 43 %, что объясняется протеканием, наряду с сополимеризацией, процесса гомополимеризации МА. Снижение ЭП при малых концентрациях МА в системе может быть связано с большей миграционной способностью молекул мономера по сравнению с макромолекулами ЛСNa, в результате чего преобладают столкновения олигомерных акриловых радикалов с мономером. Продукт синтеза во всех случаях представляет собой смесь гомополимера ПМА и привитого сополимера ЛСNa и МА.

Вследствие сложности процесса сополимеризации, гетерогенности полимеризационной системы, нерегулярности структуры лигнина к настоящему времени еще не сложились единые представления о механизме радикальной прививки мономеров к водорастворимым производным лигнина несмотря на значительный интерес исследователей к этому вопросу. Нами предложен возможный механизм этого процесса с учетом данных ИК-спектроскопии (рис. 2) и функционального анализа.

Рис. 2. ИК-спектры ЛСNa-МА, $Z = 1$ (1); ЛСNa-МА, $Z = 0,1$ (3)



ЛСNa (2);

Функциональный состав (% к а. с. в.) исследуемых образцов

Показатель		ЛСNa	ЛСNa-МА
6*	-OCH ₃	10,5±0,4	11,2±0,6
	-OH _{общ}	6,2±0,4	9,2±0,2
	-COOH	1,04±0,02	1,66±0,01
	-SO ₃ H, %	13,4±0,3	12,8±0,4

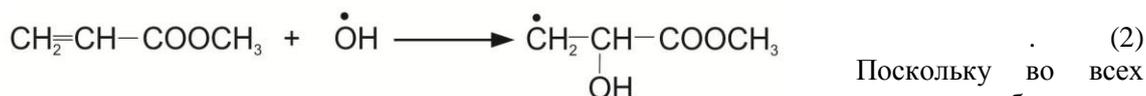
Полосы поглощения, обусловленные скелетными колебаниями ароматического кольца, проявляются при $1602, 1510, 1450 \dots 1420 \text{ см}^{-1}$; валентные колебания групп S=O сульфонов – при 1360 см^{-1} . Интенсивность полосы с частотой 1714 см^{-1} незначительна и соответствует поглощению карбонильных групп ЛСNa [2]. ИК-спектры продуктов привитой сополимеризации в целом сохраняют характер спектра исходного ЛСNa, но по сравнению с ЛСNa в них появляется полоса поглощения в области 1660 см^{-1} , характерная для сопряженных кетонных карбониллов. При росте доли МА наблюдается значительное увеличение относительной оптической плотности полос при 1730 и 1166 см^{-1} , обусловленных поглощением карбонильных групп и эфирных связей сложноэфирных группировок, входящих в состав ПМА.

В таблице представлен функциональный состав ЛСNa и сополимера ЛСNa-МА.

Процесс иницирования характеризуется двумя последовательными реакциями:
 разложение инициатора (H_2O_2) с образованием свободных радикалов

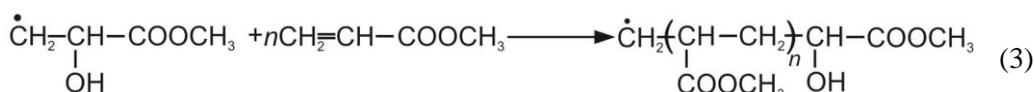


взаимодействие радикала с субстратом с образованием активного центра свободнорадикального типа, при этом в качестве субстрата может выступать как макромолекула ЛСNa, так и молекула МА:

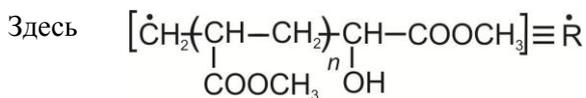
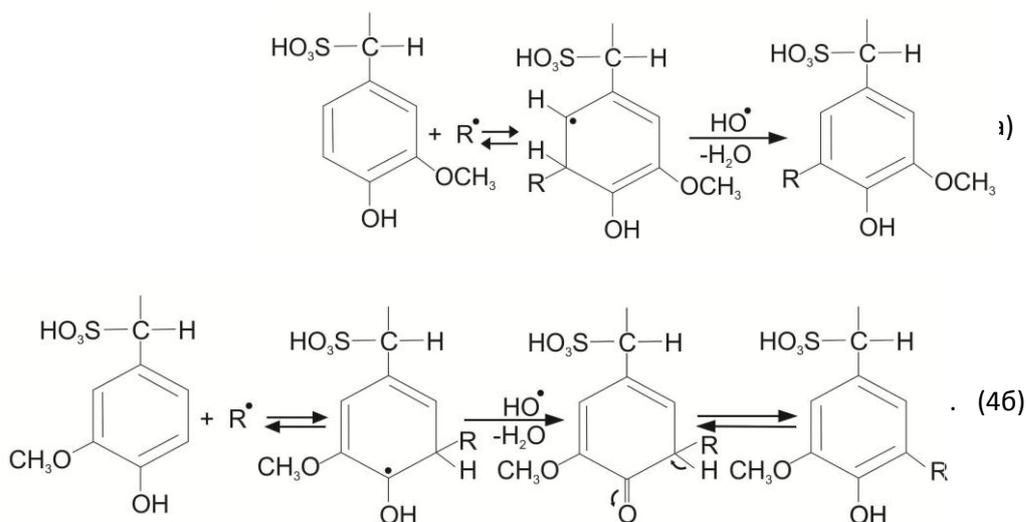


Поскольку во всех экспериментах наблюдалось образование гомополимера ПМА и в ИК-спектрах полученных сополимеров отсутствовали полосы поглощения при 1640 см^{-1} , характерные для винильной группы, а также с учетом большей стабильности бензольного кольца по сравнению с двойной связью МА, предпочтительней выглядит второй вариант.

Далее возможна гомополимеризация МА:



Прививка на лигносульфонат может осуществляться за счет обрыва цепи реакционным центром в *o*-положении к фенольному гидроксилу (поскольку *m*-положения пространственно затруднены) по следующим схемам:

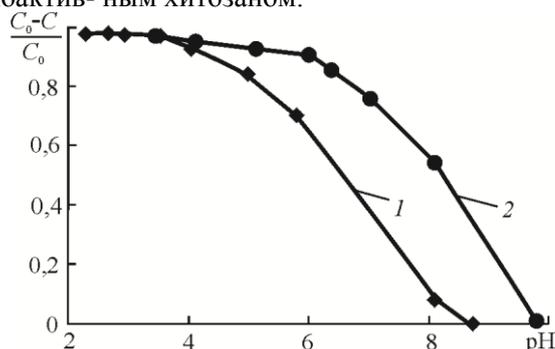


Предложенный механизм не предполагает отрыва гидроксильным радикалом атома водорода от фенольного гидроксила, как показано в работе [1], поскольку в этом случае невозможно объяснить рост содержания гидроксильных групп в сополимере. Напротив, эти данные хорошо объясняются вхождением гидроксила в каждый олигомерный радикал гомополимера. Находит также объяснение и появление в ИК-спектре полосы поглощения при 1660 см^{-1} (схема 46). Замещенные арены менее ароматичны, чем незамещенные, поэтому сохранение кетонной таутомерной структуры вполне вероятно. Возможно также участие в привитой сополимеризации алифатических двойных связей ЛСNa, однако стерический фактор и степень сопряженности связей может сильно затруднять такую прививку, кроме того, фрагментов с двойной связью в макромолекуле ЛСNa незначительное количество, поэтому вклад этой реакции в процесс сополимеризации невелик.

Так как в ходе сополимеризации доля сульфогрупп не меняется, а количество общих гидроксильных и карбоксильных групп в образцах растет (см. таблицу), то привитой сополимер имеет более выраженный полиэлектролитный характер. Следует отметить, что метод привитой

сополимеризации позволяет осуществить модификацию, не затрагивая основные функциональные группы, определяющие способность к комплексообразованию водорастворимых лигнинов, что позволяет предположить, что полученный сополимер может кооперативно взаимодействовать с противоположно заряженным катионоактивным хитозаном.

Рис. 3. Зависимость относительной концентрации ЛСNa и ЛСNa-МА ($Z = 0,1$) в комплексе от pH реакционной смеси в системах ЛСNa – ХТ (1) и ЛСNa-МА – ХТ (2) при $C_0 = 2,5$ г/л



Ранее нами были изучены

полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе ЛСNa и ХТ [3], недостатком которых является узкий диапазон pH-устойчивости. При переходе от системы ЛСNa – ХТ к системе ЛСNa-МА – ХТ область pH-устойчивости ПЭК, полученных при эквимолярных соотношениях взаимодействующих функциональных групп, расширяется (рис. 3). Высокая степень связывания лигнинного компонента в комплекс (0,90...0,98) для системы ЛСNa – ХТ достигается при pH 2,0...4,5, а для системы ЛСNa-МА – ХТ – при pH 2,0...6,5. По-видимому, более pH-устойчивые ПЭК ЛСNa-МА – ХТ образуются за счет ковалентного связывания ПМА и ЛСNa и увеличения числа функциональных групп в сополимере, способных вступать в кооперативные взаимодействия: гидроксильных групп в относительно коротких привитых цепочках ПМА и карбоксильных групп, образовавшихся в результате частичного гидролиза сложноэфирных связей.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации ПМА и лигносульфонатов получены и охарактеризованы привитые сополимеры. Показано, что введение в макромолекулу ЛСNa звеньев ПМА приводит к повышению pH-устойчивости ПЭК с хитозаном. Такая система может быть востребована при создании функциональных полимер-полимерных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А. Химическое модифицирование лигнина путем привитой полимеризации виниловых мономеров (обзор) // Химия древесины. 1982. № 1. С. 3–24.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / пер. с англ. М.: Мир, 1976. 541 с.
3. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат – хитозан / И.А. Паламарчук [и др.] // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 29–34.
4. Привитые сополимеры с химически комплементарными компонентами – особый класс высокомолекулярных соединений / Т.Б. Желтоножская [и др.] // Успехи химии. 2004. Т. 8, № 73. С. 877–896.
5. Розенберг Л.В., Берлин А.А., Визгер П.В. Привитые сополимеры на основе лигносульфоната // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1972. № 5. С. 16–17.

Поступила 20.10.11

K.G. Bogolitsyn^{1,2}, A.S. Aksyonov¹, I.A. Palamarchuk¹, T.A. Boitsova¹, O.S. Brovko¹, S.S. Khviuzov¹, T.V. Levandovskaya², V.P. Varlamov³

¹ Institute of Ecological Problems of the North Ural Division on the Russian Academy of Science

² Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

³ Centre “Bioengineering”, RAS

Modification of Lignosulfonates and Assessment of Lignosulfonate–Chitosan Complex Formation Ability

Lignosulfonates-methylacrylate copolymer is synthesized. Mechanism of radical graft copolymerization is proposed. Copolymer-chitosan polyelectrolyte complexes are obtained, their stability is estimated.

Keywords: copolymerization, lignosulfonate, polyelectrolyte complexes, chitosan.