

Т. В. Кулик, Б. Б. Паляниця, Т. В. Бородавка, академік НАН
України О. О. Чуйко

Адсорбційна іммобілізація хітозану на поверхні кремнезему

The adsorptive modifying of silica by chitosan is carried out. The isotherm of adsorption and the value of the limiting adsorption of chitosan on the surface of fumed silica are found. The desorption of chitosan from the surface of fumed silica has been investigated. The optimum conditions for obtaining a chitosan-silica nanosorbent are determined. The scheme of thermal decomposition of chitosan and chitosan adsorbed on the silica surface is offered. It has been shown that, in the thermolysis of chitosan adsorbed by the silica surface, the low-temperature maximum appears on thermodesorption curves which corresponds to the thermolysis of segments directly connected with the silica surface.

Адсорбційна іммобілізація біополімерів на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) значно розширює спектр його адсорбційних властивостей та відповідно його можливих застосувань у медицині, біотехнологіях та хроматографії [1, 2]. Хітозан — дезацетильоване похідне хітину, завдяки його біосумісності з тканинами людини, низькій токсичності, здатності посилювати регенеративні процеси при загоюванні ран, а також завдяки його здатності біодеградувати представляє значний інтерес для медицини [3, 4]. Для розробки матеріалів на основі хітозану та кремнезему необхідні фізико-хімічні дані про процеси адсорбції-десорбції хітозану на поверхні ВДК, термічну стабільність та термічні перетворення хітозану в адсорбційному шарі, такі дані дозволять встановити механізми зв'язування хітозану з поверхнею адсорбента.

Експериментальна частина. Адсорбцію хітозану (М.г.≈ 200 а.о.м., Fluka) на поверхні ВДК (питома поверхня 300 м²/г, Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України) вивчали в статичних умовах при температурі (20 ± 1) °С. До 10 мл розчину хітозану в 0,1N соляній кислоті додавали наважку (0,1 г) адсорбента. Суспензії витримували при періодичному перемішуванні до досягнення рівноваги (4 год), центрифугували (20 хв, 8000 об./хв). Рівноважний розчин здекантовували, а модифікований кремнезем сушили при кімнатній температурі. Концентрацію хітозану в рівноважному розчині визначали спектрофотометрично (спектрофотоелектроколориметр КФК-3) за методикою роботи [5]. Величину адсорбції хітозану визначали за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів. Десорбцію хітозану з поверхні кремнезему в воду та фізіологічний розчин (0,9% розчин NaCl) вивчали в статичних умовах при кімнатній температурі при періодичному перемішуванні. ІЧ спектральні дослідження проводили на спектрофотометрі FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet); вивчення зразків методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) — на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304 А (Суми) з іонізацією електронним ударом, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань. Метод ТПД МС дозволяє визначити термічну стабільність біополімерів, ідентифікувати продукти їх термічних перетворень у конденсованому стані та іммобілізованому на поверхні неорганічних сорбентів [6, 7].

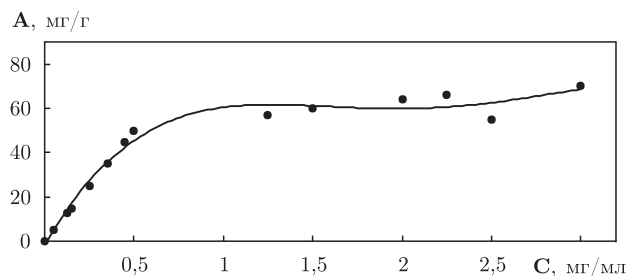


Рис. 1. Ізотерма адсорбції хітозану на поверхні ВДК з 0,1 N водного розчину HCl

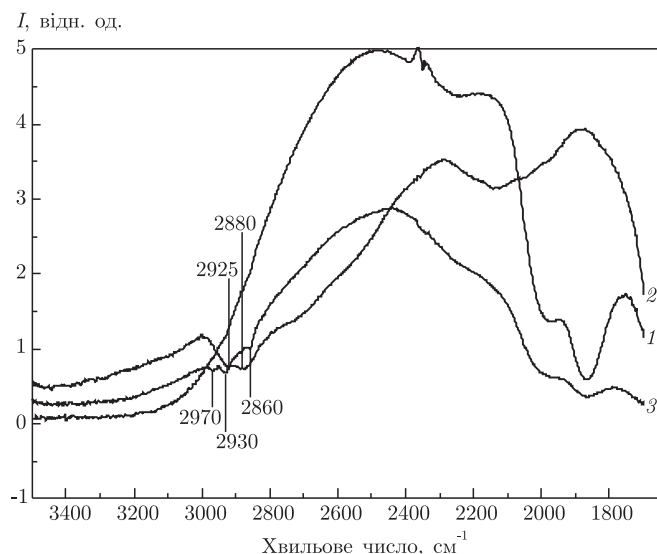


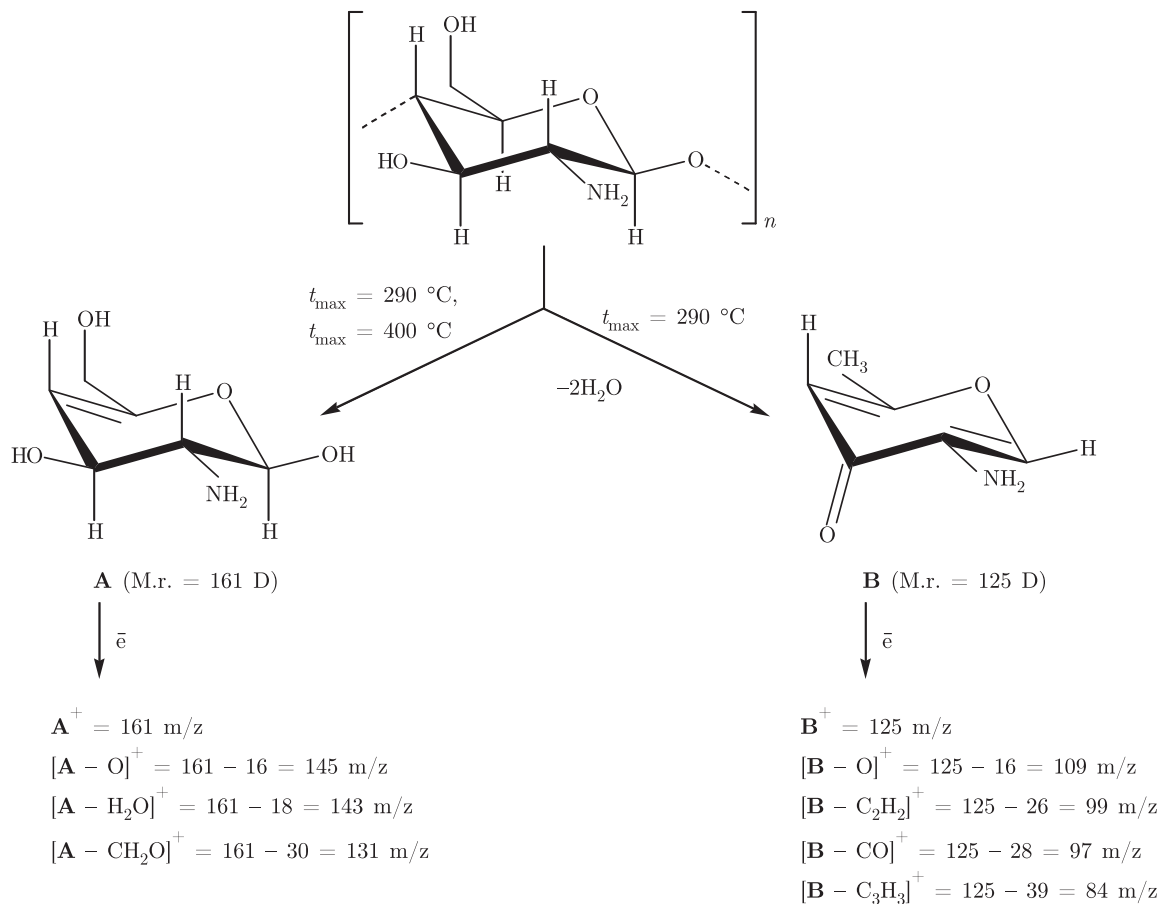
Рис. 2. ІЧ-спектри кремнезему (1), хітозану (2), хітозану, адсорбованого на поверхні ВДК ($A = 60$ мг/г) з водного розчину соляної кислоти (3)

Обговорення результатів. Адсорбцію хітозану на поверхні вискодисперсного кремнезему досліджували в концентраційному діапазоні 0,05–3 мг/мл, як відомо [2], такі розчини полімерів вважаються розведеними, тобто такими, в яких полімерні ланцюги практично не взаємодіють між собою. Отримана ізотерма адсорбції, за класифікацією Джайлса, відноситься до L-типу (рис. 1). Величина адсорбції розрахована за плато на ізотермі, яка за визначенням відповідає ємності моношару, і становить $A = 60$ мг/г.

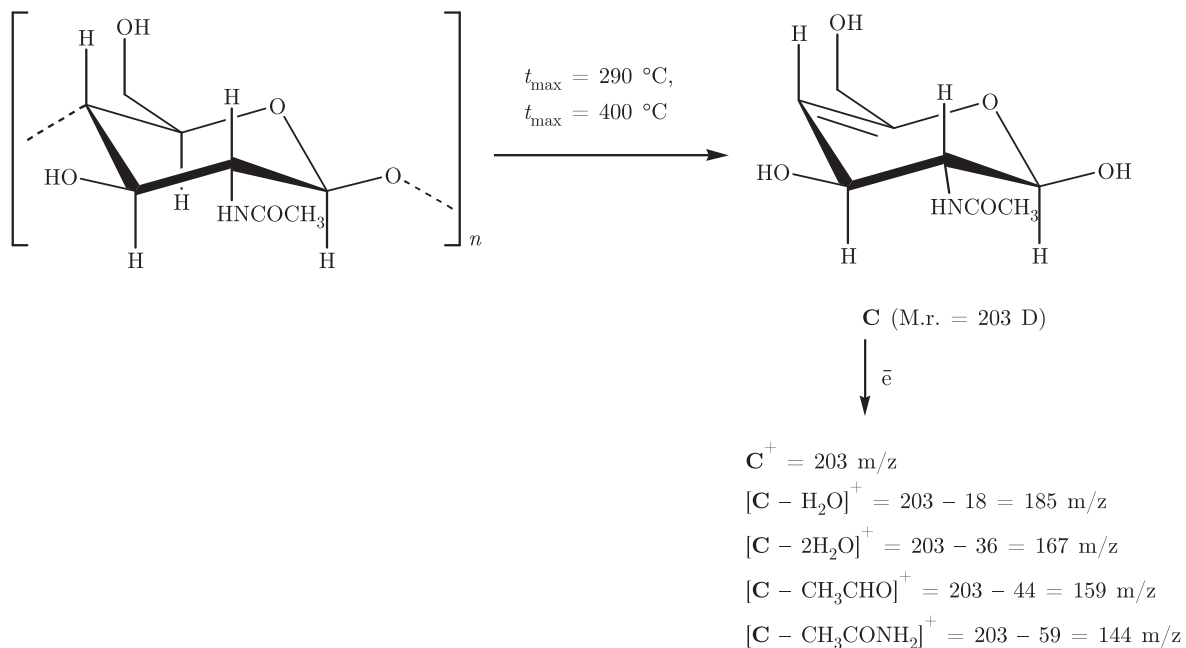
Десорбцію хітозану з поверхні ВДК досліджували для його зразків з концентрацією на поверхні 60 мг/г за статичних умов у воду та у фізіологічний розчин. Десорбція хітозану у статичних умовах у воду становить 10%, а у фізіологічний розчин — не більше 15%.

В ІЧ-спектрах хітозану, адсорбованого на поверхні ВДК (рис. 2), знятих за методикою дифузного відбиття, присутні смуги поглинання при 2860, 2930, 2970 cm^{-1} , що характерні для валентних коливань C–H-зв'язків.

Аналіз мас-спектрометричної інформації показав (рис. 3), що термічний розклад полімерного ланцюга хітозану в конденсованому стані і адсорбованого на поверхні кремнезему проходить без руйнування піранозних циклів з виділенням у молекулярній формі трьох продуктів: ненасиченого аміноцукру **A** з молекулярною масою 161 а. о. м. (схема 1); сполуки **B** з молекулярною масою 125 а. о. м. (схема 1):



та сполуки **C** з молекулярною масою 203 а. о. м. (схема 2):



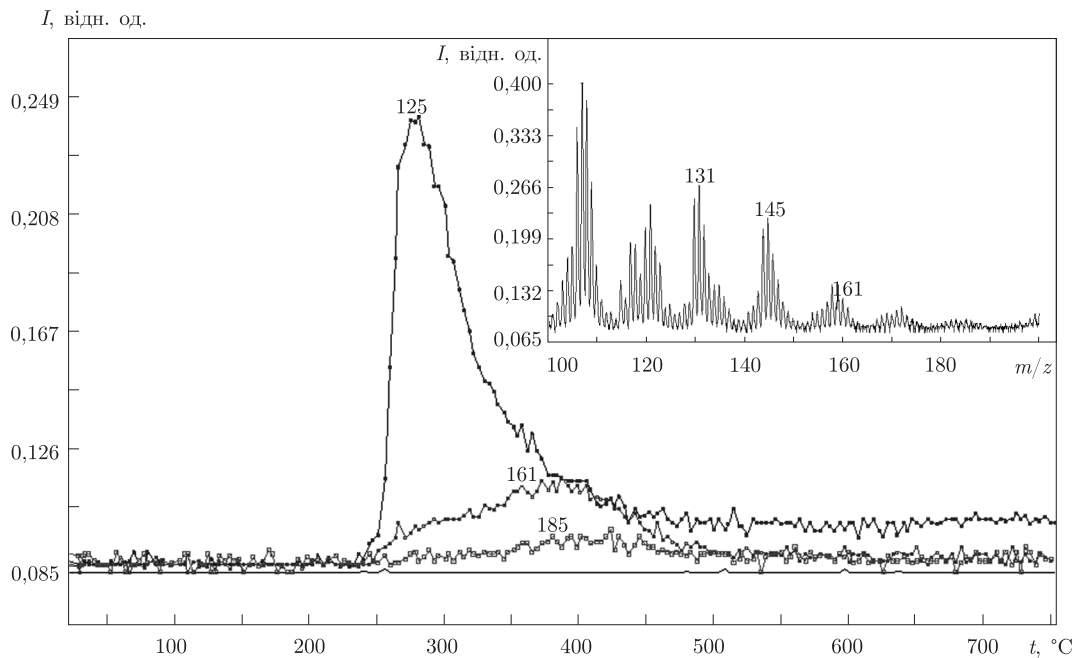


Рис. 3. Мас-спектр при 400 °С та термодесорбційні криві, що характеризують термічний розклад хітозану з утворенням сполук **A** (m/z 161), **B** (m/z 125) і **C** (m/z 185)

Сполука **A** утворюється в результаті розриву 1,4- β -глікозидних зв'язків полімеру. В температурному інтервалі 230–500 °С у мас-спектрах спостерігається молекулярний іон 161 а. о. м. та його іонні фрагменти: 145, 143, 131 m/z (див. рис. 3).

Сполука **B** (125 m/z) утворюється при термолізі також в результаті руйнування глікозидних зв'язків та відщеплення двох молекул води від піранозного циклу полімеру. Її вірогідна структура представлена на схемі 1.

Виділення в молекулярній формі сполуки **C** при термолізі пояснюється неповним ступенем дезацетилювання хітозану, наявністю в його полімерних ланцюгах піранозних циклів, що містять ацетамідні групи, тобто структурних елементів хітину (див. схему 2).

Порівнянням інтенсивностей молекулярних іонів сполук **A**, **B** і **C** та їх іонних фрагментів доведено (див. рис. 3), що основна маса хітозану розкладається в температурному діапазоні 250–400 °С, по шляху, представленому на схемі 1, з виділенням в молекулярній формі сполуки **B**.

При термолізі хітозану, адсорбованого на поверхні ВДК, на термодесорбційних кривих спостерігається поява низькотемпературного максимуму при 150 °С, що, безумовно, пов'язано з адсорбцією полімеру (рис. 4). Раніше нами було виявлено значне зниження термічної стабільності вуглеводів на поверхні кремнезему порівняно з їх термолізом в конденсованому стані [8, 9]. Тому, імовірно, низькотемпературна стадія відповідає термічному розкладу сегментів хітозану, які безпосередньо зв'язані з поверхнею кремнезему. Високотемпературна стадія відповідає термолізу сегментів петель та хвостів полімеру, на які не здійснює дегідратуючий вплив поверхня кремнезему.

Як видно з рис. 4, низькотемпературний максимум на термодесорбційних кривих спостерігається також і для іонних фрагментів молекулярного іона **C** (m/z 167, 144), що вказує на участь піранозних циклів з ацетамідними угрупованнями в зв'язуванні з поверхнею крем-

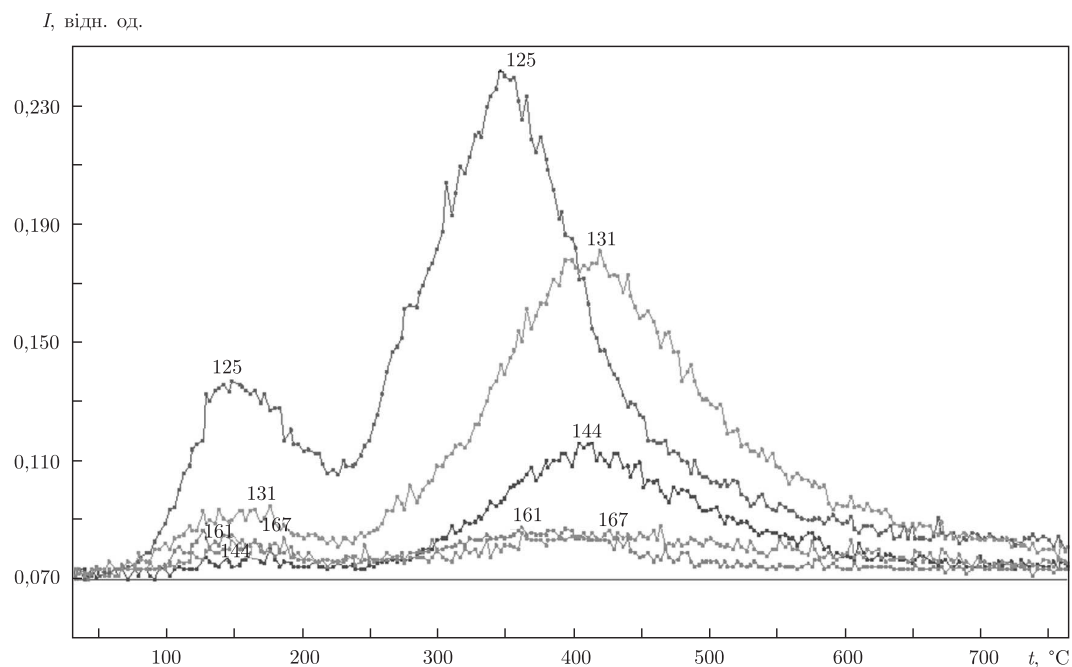


Рис. 4. Термодесорбційні криві, що характеризують термічний розклад хітозану на поверхні кремнезему з утворенням сполук **A** (m/z 161, 131), **B** (m/z 125) і **C** (m/z 167, 144)

незему. Тобто іммобілізація хітозану на поверхні відбувається за рахунок багатоцентрової взаємодії, при цьому в утворенні зв'язку між силанольними групами беруть участь як вільні аміногрупи, так і ацетамідні угруповання полімеру.

Порівняння розрахованих кінетичних параметрів реакції утворення сполуки **B** при термолізі хітозану ($E^\ddagger = 124,3$, кДж·моль⁻¹; $k_0 = 2,43 \cdot 10^9$, с⁻¹) та кінетичних параметрів цієї реакції на поверхні кремнезему ($E^\ddagger = 53,5$, кДж·моль⁻¹; $k_0 = 1,19 \cdot 10^4$, с⁻¹) демонструє значне зниження величин E^\ddagger і k_0 цієї реакції для низькотемпературної стадії, яка характеризує термоліз сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею. Цей ефект може бути наслідком формування адсорбційного комплексу $RNH_3^+ \dots ^-OSi\equiv$ на поверхні кремнезему, який стабілізує високовпорядкований перехідний стан, що забезпечує низьку енергію активації елімінування двох молекул води від піранозного циклу з утворенням продукту **B**.

Таким чином, отримано ізотерму адсорбції та знайдено величину адсорбції, яка відповідає ємності моношару хітозану на поверхні ВДК. Встановлено, що ступінь десорбції хітозану з поверхні ВДК в статичних умовах становить 10–15 %. Запропоновано схеми термічної деструкції хітозану та хітозану, адсорбованого на поверхні кремнезему. Показано, що у зв'язуванні з поверхнею беруть участь як вільні аміногрупи, так і ацетамідні угруповання. За допомогою методу ТПД МС при дослідженні адсорбованого хітозану виявлено додаткову низькотемпературну стадію термолізу, яка пов'язана з термолізом сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею кремнезему.

1. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под. ред. О. О. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
2. *Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров. – Киев: Наук. думка, 1972. – 248 с.
3. *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application* / Ed. T. Ant-honsen. – L.; N. Y.: Elsevier, 1990.

4. Гальбрайт Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Сорос. образоват. журн. – 2001. – 7, № 1. – С. 51–56.
5. Захарова И. Я., Косенко Л. В. Методы изучения микробных полисахаридов. – Киев: Наук. думка, 1982. – 51 с.
6. Pokrovskiy V. A., Galagan N. P., Kulik T. V. Non-isothermal decomposition of biomolecules studied by means of temperature-programmed desorption mass spectrometry // Chemistry, physics and technology of surfaces / Ed. A. A. Chuiko – Inst. Surf. chem., Kiev, 2001. – 4–6. – P. 332–347.
7. Kulik T. V., Galagan N. P., Khrapak V. V., Pokrovskiy V. A. TPD MS studies on adsorption immobilization of phenothiazine antidotes // Ibid. – 2002. – 7. – P. 46–56.
8. Кулик Т. В. Мас-спектрометрія вуглеводних фрагментів – термінальних груп рецепторних молекул в адсорбованому на поверхні високодисперсного кремнезему та конденсованому станах // Дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2000. – 135 с.
9. Кулик Т. В., Паляниця Б. Б., Галаган Н. П. Молекулярна самоорганізація в системах нанорозмірні частинки – вуглеводи // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – 1, вип. 2. – С. 681–690.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.07.2006

УДК 539.211:546.284-31

© 2007

Л. С. Семко, П. П. Горбик, Л. П. Сторожук, І. В. Дубровін,
академік НАН України **О. О. Чуйко**, О. І. Оранська, О. І. Скрипка

Синтез та властивості нанокompatитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію

The technique of obtaining the nanocomposites on the basis of magnetite modified by silica is worked out. Tetraethoxysilan was used as a modifying agent. The structure of the obtained composites is investigated by the methods of electronic microscopy, X-ray analysis, and IR-Fourier spectroscopy. The magnetic properties of these nanocomposites are investigated with the help of a vibration magnetometer.

Магнітні матеріали на основі заліза та його оксидів використовують для одержання виробів для радіотехніки, електроніки, лазерної техніки, медицини [1–10]. Як центральну частину (ядро) частинки порошків при створенні магнітокерованих лікарських засобів застосовують магнітну основу, поверхню якої у більшості випадків покривають полімерами, оксидом кремнію або оксидами металів [6–10]. Так, у [10] описано адсорбенти для очистки крові від вірусів, де як магнітну основу використовують часточки заліза (розміром кілька мікрон), покритих діоксидом кремнію (SiO₂) та титану (TiO₂). На поверхні цих часточок адсорбовано лікарські препарати. Однак ці та інші матеріали на основі магнітних металевих частинок мають низьку питому поверхню у порівнянні з немагнітними адсорбентами [10]. На нашу думку, питому поверхню таких матеріалів можна значно збільшити за рахунок застосування магнітного компонента — нанокристалічного магнетиту. Відомо, що питома поверхня такого магнетиту може досягати 200 м²/г [6, 7]. Проте процеси модифікування поверхні магнетиту SiO₂ вивчені недостатньо. Немає ясності стосовно структури та будови поверхневого шару таких наноматеріалів, не з'ясовано вплив вмісту модифікатора на магнітні та інші властивості нанокompatитів типу Fe₃O₄/SiO₂.