

О.О. Кудіна, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов, І.А. Миськова,  
Н.Ю. Соломко, Л.Я. Паляниця  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## МОДИФІКАЦІЯ ПЕРОКСИДОВАНОЇ ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ СИЛІЦІУ ХІТОЗАНОМ

© Кудіна О.О., Будішевська О.Г., С.А. Воронов, Миськова І.А.,  
Соломко Н.Ю., Паляниця Л.Я., , 2008

Проведено модифікацію поверхні діоксиду силіцію послідовною адсорбцією поліпероксиду з первинно-третинними пероксидними групами стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату та хітозану і одержано адсорбент, який проявляє біоактивність, пригнічуючи життєдіяльність дріжджів.

The modification of the silica dioxide surface was carried out via consistent adsorption of polyperoxides with primary-tertiary peroxide groups styrene-co-maleic anhydride-co-tert-butylhydroperoxymethylmaleinate and chitozane and the biologically active adsorbent was produced, which depress the vital functions of yeasts.

**Постановка проблеми.** Матеріали, які являють собою дисперсні системи з високорозвинутою міжфазною поверхнею, широко використовують у різних галузях промисловості, зокрема як композиційні матеріали, в тому числі як наноконpozити, водо-полімерні та органо-полімерні дисперсії. Структура міжфазних шарів у таких системах визначає їхні властивості. Одним з перспективних напрямів конструювання міжфазних шарів у дисперсних системах є створення на поверхні твердої фази наночарів гетерофункціональних поліпероксидів (ГПП).

Разом з тим останнім часом під час створення нових матеріалів велику зацікавленість викликає модифікація міжфазної поверхні природними полімерами – полісахаридами. Така модифікація дає змогу надати існуючим матеріалам біосумісність, біодеградабельність, гідрофільність. Використання амінополісахариду хітозану (Хіт), макромолекули якого складаються переважно із  $\beta$ -1,4-(2-аміно-2-дезоксид-Д-глюкопіранозидних) ланок, дає змогу надати матеріалам, крім вищевказаних властивостей, антибактеріальну, антибациллярну, антигрибкову активність [1, 2].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Для модифікації поверхні були ефективно використані ГПП з дитретинними та первинно-третинними пероксидними групами, які іммобілізували на полімерних поверхнях ковалентним “прищепленням до” [3, 4]. При цьому здійснюється пероксидація і відбувається зміна поверхневої енергії міжфазних полімерних поверхонь. Пероксидація міжфазної поверхні дає змогу надалі здійснювати її модифікацію двома шляхами: прищепленою полімеризацією вінільних мономерів (або “прищепленням від”) та модифікацію полімерними або олігомерними речовинами із заданою функціональністю “прищепленням до” [3, 4].

Мінеральні наповнювачі, поверхня яких модифікована шаром пероксидовмісних гетерофункціональних кополімерів, можуть бути успішно використані в подальшому для ініціювання прищепленої полімеризації “in situ”. Ініціювання радикальних реакцій у цьому випадку здійснюватиметься макро- і низькомолекулярними радикалами, що утворюються внаслідок розкладу пероксидного фрагмента у складі адсорбованого модифікатора в адсорбційному шарі на поверхні наповнювача. Модифікацію неорганічних наповнювачів, таких як  $ZrO_2$ ,  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ , здійснювали адсорбцією ГПП з органічних розчинів [5, 6].

**Мета роботи** – створення прищепленого шару хітозану на поверхні діоксиду силіцію для одержання біосорбентів.

**Експериментальна частина.** Модифікацію поверхні  $\text{SiO}_2$  хітозаном здійснювали у три стадії:

- 1) іммобілізацією пероксидовмісного кополімеру стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату (Ст-МА-ПМ) адсорбцією з розчину органічного розчинника на поверхню  $\text{SiO}_2$ ;
- 2) адсорбцією Хіт з водного розчину на поверхню  $\text{SiO}_2$ , модифіковану поліпероксидом Ст-МА-ПМ;
- 3) прищепленням макромолекул Хіт, адсорбованих на  $\text{SiO}_2$ , до шару Ст-МА-ПМ на поверхні  $\text{SiO}_2$  за рахунок термооброблення (схема 1).

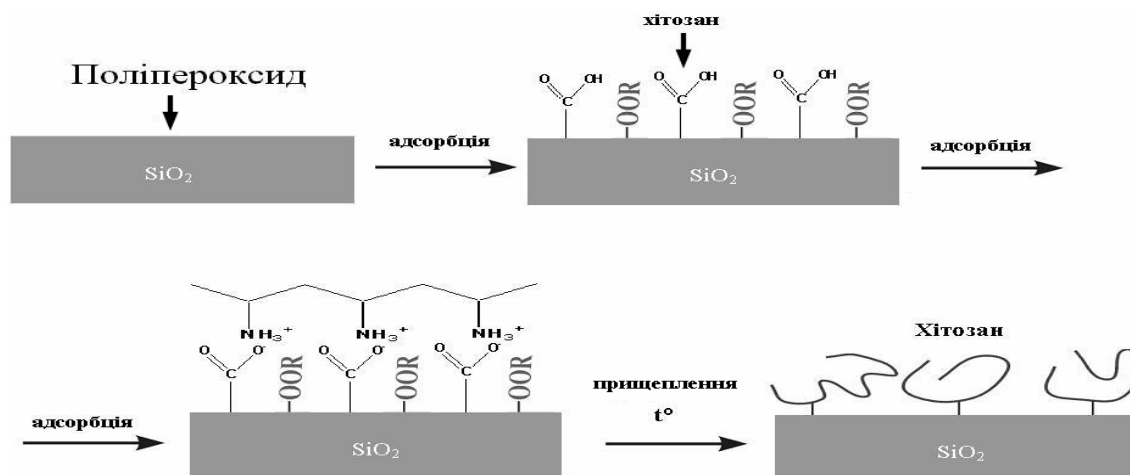


Схема 1. Схема процесу модифікації поверхні діоксиду силіцію макромолекулами хітозану

Гетерофункціональний поліпероксид Ст-МА-ПМ одержували ацилуванням первинно-третинного пероксиду трет-бутилпероксиметанолу (ТБПМ) бінарним алтернантним кополімером стиромалем (Ст-МА) за схемою 2 [5]:

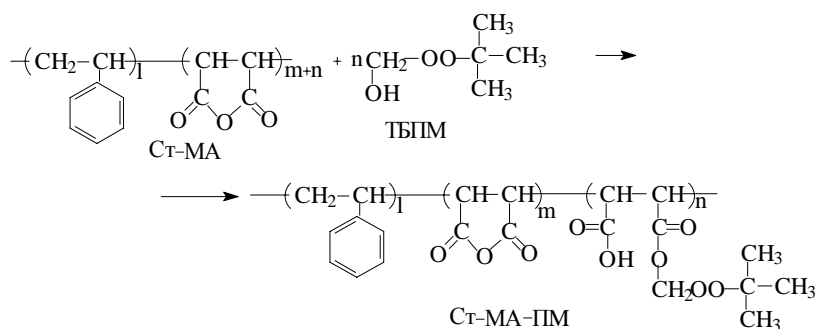


Схема 2. Схема синтезу стирол-ко-малеїновий ангідрид-ко-трет-бутилпероксиметилмалеїнату

Вміст ланок малеїнового ангідриду у складі Ст-МА знаходили за методикою [7]. Вміст пероксидних фрагментів у Ст-МА-ПМ і Ст-МА-ППІ визначали за кількістю летких продуктів повного розкладу поліпероксидів – пропанону та 2-метил-2-пропанолу з використанням газорідного хроматографа “Селміхром-1” [5].

Для модифікації  $\text{SiO}_2$  використовували поліпероксид Ст-МА-ПМ, характеристики якого наведені у табл. 1.

Таблиця 1

**Характеристика поліпероксиду Ст-МА-ПМ**

Вміст ланок, % мол.			$[\text{O}]_{\text{акт}}$ , %	$[\eta]$ (ацетон), дл/г
Ст	МА	Третбутилпероксималеїнату (ПМ)		
50,0	40,8	9,2	1,3	0,17

Адсорбцію пероксидовмісних кополімерів на поверхню дисперсного діоксиду силіцію (Degussa, Aerosil×500,  $S_{\text{пит}} = 51 \text{ м}^2/\text{г}$ ) проводили з їхніх ацетонових розчинів за масового співвідношення  $[\text{SiO}_2] : [\text{розчин}] = 1:4$  за температури  $298 \pm 0,5 \text{ К}$  і концентрації полімеру у розчині 0,08–1,00 %. Виділення модифікованого  $\text{SiO}_2$  здійснювали центрифугуванням. Модифікований  $\text{SiO}_2$  промивали розчинником протягом 30 хв і висушували за кімнатної температури у вакуумі.

Для модифікації використовували низькомолекулярний Хіт з молекулярною масою  $32,3 \cdot 10^3 \text{ Да}$ . Ступінь деацетилювання хітозану, визначений його прямим титруванням 0,1 Н водним розчином хлоридної кислоти в присутності метилоранжу та зворотним рН-метричним титруванням 0,1 Н водним розчином натрій гідроксиду, дорівнює відповідно 70,14 та 77,5 % [2]. Адсорбцію Хіт на поверхню зразків  $\text{SiO}_2$ , модифікованих поліпероксидом Ст-МА-ПМ, здійснювали з водного розчину Хіт за масового співвідношення  $[\text{SiO}_2] : [\text{водний розчин Хіт}] = 1:4$  за температури  $298 \pm 0,5 \text{ К}$ . Використовували водний розчин Хіт концентрації 0,5 моль/л і рН 4,8, який готували розчиненням Хіт у 0, % оцтової кислоти.

Виділення модифікованого хітозаном  $\text{SiO}_2$  здійснювали центрифугуванням. Модифікований  $\text{SiO}_2$  промивали дистильованою водою протягом 30 хвилин і висушували за кімнатної температури у вакуумі.

Кількісно адсорбцію Ст-МА-ПМ на  $\text{SiO}_2$  та Хіт на пероксидованому  $\text{SiO}_2$  визначали гравіметрично, для чого випалювали зразки  $\text{SiO}_2$  з адсорбованими полімерами у муфельній печі за температури 973 К.

Ковалентне прищеплення адсорбованого Хіт до шару Ст-МА-ПМ, іммобілізованого на поверхні  $\text{SiO}_2$ , здійснювали термостатуванням двостадійно модифікованих зразків  $\text{SiO}_2$  за температури 363 К протягом 30 хв.

Для мікробіологічних досліджень використано маточну культуру пивних дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* та зразки нефільтрованого пива з певним вмістом дріжджів. Для висіву використовували тверде поживне середовище (сусловий агар), підготовлене на основі пивного сусла. Вміст модифікованого  $\text{SiO}_2$  у дріжджовій суспензії та пиві дорівнював 0,5 г/100 мл. Зразки модифікованого  $\text{SiO}_2$  вносили у суспензію дріжджів або у нефільтроване пиво. Одержану суспензію термостатували протягом 5 хв за температури 293 К і постійного перемішування. Після цього суспензію висівали у чашки Петрі глибинним методом і інкубували за температури 293 К протягом двох діб. Підрахунок пророслих колоній дріжджів проводили за допомогою мікроскопа за збільшення "x 8".

**Результати і обговорення.** Як бачимо з рис. 1, кінетична крива адсорбції Ст-МА-ПМ на поверхню  $\text{SiO}_2$  має вигляд, подібний до типових кінетичних кривих адсорбції полімерів з розчинів на тверді поверхні, а саме: крутий підйом на початку з подальшим поступовим переходом кривої на плато адсорбційного насичення [8]. Так, на початку процесу спостерігається велика швидкість адсорбції, що характерно для більшості випадків адсорбції полімерів на мінеральних наповнювачах [9]. На кінетичних кривих спостерігаються максимуми, які передують ділянці плато. Причиною наявності максимуму на кінетичній кривій на ранніх стадіях вважають адсорбцію на твердій поверхні макромолекул з конформацією у вигляді клубків. Зміна конформації макромолекул внаслідок взаємодії сегментів з поверхнею адсорбента і подальше розгортання макромолекул на поверхні приводить до часткового витіснення з поверхні клубків та зумовлює зменшення значення адсорбції після максимуму. Зрештою утворюється адсорбційний шар полімеру з певною визначеною часткою зв'язаних сегментів, які безпосередньо контактують з поверхнею [9].

У кислих водних розчинах Хіт являє собою поліелектроліт, який містить іонізовані амонійні групи вздовж ланцюга макромолекули. Конформація макромолекули Хіт у розчині залежить від ступеня іонізації аміногруп і рН розчину. Під час адсорбції Хіт з водного розчину на поверхню  $\text{SiO}_2$ , модифіковану Ст-МА-ПМ, відбувається взаємодія аміногруп у складі  $\beta$ -1,4-(2-аміно-2-дезоксид-Д-глюкопіранозидних ланок Хіт і карбоксильних груп ланок трет-бутилпероксиметилмалеїнату) з утворенням солевих зв'язків. Варто зазначити, що водне середовище з рН 4,5, у якому відбувається адсорбція Хіт на шар Ст-МА-ПМ на поверхні  $\text{SiO}_2$ , забезпечує нерозчинність поліпероксиду і відсутність його десорбції або витіснення макромолекулами Хіт з поверхні. Важливо, що адсорбція Хіт на поверхню  $\text{SiO}_2$  – Ст-МА-ПМ зростає симбатно до значення адсорбції Ст-МА-ПМ на  $\text{SiO}_2$  (табл. 2).

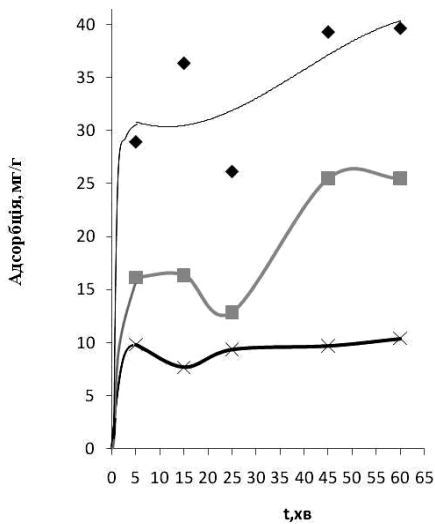


Рис. 1. Кінетичні криві адсорбції Ст-МА-ПІМ з розчинів ацетону на поверхню діоксиду силіцію за різних концентрацій Ст-МА-ПІМ

Таблиця 2

**Адсорбція Хіт на поверхню SiO<sub>2</sub>, модифіковану кополімером Ст-МК-ПІМ порівняно з немодифікованою**

Умови модифікації поверхні SiO <sub>2</sub> , [Ст-МК-ПІМ], %	Адсорбція Ст-МК-ПІМ, мг/г	Адсорбція Хіт, мг/г
0,00	-	8
0,08	10	9
1,00	35	48

З табл. 2 зрозуміло, що адсорбція Хіт з водного розчину на шар Ст-МК-ПІМ, який іммобілізований на поверхні SiO<sub>2</sub>, набагато більша, ніж на поверхні немодифікованого SiO<sub>2</sub>, на що вказує перебіг хемосорбції Хіт.

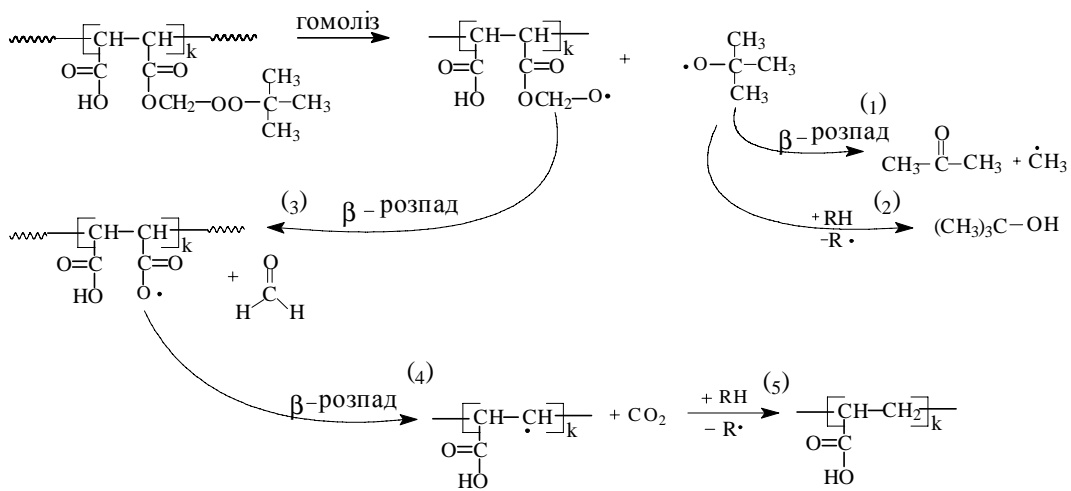


Схема 3. Термічний розклад пероксидного фрагмента у складі Ст-МА-ПІМ

Прищеплення шару Хіт до шару Ст-МК-ПІМ на поверхні SiO<sub>2</sub> відбувалось під час термостатування зразків після двостадійної адсорбції полімерів. Ініціювання радикального прищеплення здійснюється радикалами, які утворюються в адсорбційному шарі на поверхні SiO<sub>2</sub> внаслідок термолізу первинно-третинної пероксидної групи у складі Ст-МК-ПІМ за схемою 3 [10].

Прищеплення відбувається внаслідок радикальних реакцій передачі ланцюга та рекомбінації макрорадикалів Хіт та Ст-МК-ПІМ. Прищеплення Хіт до адсорбованого шару Ст-МК-ПІМ забезпечує формування стійкого шару Хіт на поверхні SiO<sub>2</sub>. Так, експериментально встановлено, що протягом тривалого часу (3 доби) у водному середовищі в інтервалі рН 4,0–5,5 не відбувається десорбції, з поверхні SiO<sub>2</sub> модифікуючого шару Ст-МК-ПІМ + Хіт.

Показано, що одержані зразки SiO<sub>2</sub>, двостадійно модифіковані Хіт, виявляють біологічну активність стосовно пивних дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*, а саме – пригнічують їхню життєдіяльність і ріст колоній. Результати мікробіологічних досліджень наведено у табл. 3.

З цієї таблиці зрозуміло, що у зразках маточної культури дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* та у зразках пива нефільтрованого, оброблених модифікованим SiO<sub>2</sub> + Ст-МК-ПМ + Хіт (відповідно пп. 4 і 7), спостерігається різке зменшення кількості колоній дріжджів порівняно зі зразками маточної культури дріжджів та пива, не оброблених модифікованим SiO<sub>2</sub> + Ст-МК-ПМ + Хіт (відповідно пп. 1 і 5) – у 2–3 рази.

Таблиця 3

**Мікробіологічні дослідження зразків нефільтрованого пива та маточної культури дріжджів, оброблених SiO<sub>2</sub> модифікованим Ст-МК-ПМ та Хіт, і необроблених SiO<sub>2</sub> 0,5 мг/100 мл**

№ досл.	Зразок	Кількість колоній дріжджів у полі зору мікроскопа за збільшення ×8
1	Вода + маточна культура дріжджів	131
2	Вода + маточна культура дріжджів + SiO <sub>2</sub> (немодифікований Ст-МА-ПМ і Хіт)	120
3	Вода + маточна культура дріжджів + SiO <sub>2</sub> (модифікований у 1% розчині Ст-МА-ПМ і немодифікований Хіт)	132
4	Вода + маточна культура дріжджів + SiO <sub>2</sub> (модифікований у 1% розчині Ст-МК-ПМ і Хіт)	45
5	Пиво нефільтроване	94
6	Пиво нефільтроване + SiO <sub>2</sub> (модифікований у 0,08% розчині Ст-МК-ПМ і Хіт)	57
7	Пиво нефільтроване + SiO <sub>2</sub> (модифікований у 1% розчині Ст-МК-ПМ і хітозаном)	45

Для підтвердження висновків проведені “контрольні досліди” – пп. 2 і 3.

**Висновки.** Отже, показано, що модифікацією поверхні SiO<sub>2</sub> шляхом послідовної адсорбції поліпероксиду з первинно-третинними групами Ст-МК-ПМ та Хіт одержано модифікований діоксид силіцію, який проявляє біоактивність, пригнічуючи життєдіяльність дріжджів, і може бути використаний як біосорбент.

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. акад. РАСХН К.Г. Скрыбина и др. – М.: Наука. – 2002. – 368 с. 2. Будішевська О.Г., Соломко Н.Ю., Воронов С.А., В.В.Кочубей, Паляниця Л.Я. Пероксидовмісні кополімери хітозану // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – № 529. – С. 232–236. 3. Voronov Stanislav, Samaryk Volodymyr. Heterofunktional oligoperoxides on the interface // Chemistry & Chemical Technology.-Lviv Polytechnic National University. – 2007. – Vol.1, N 1. – P.1–13. 4. Medvedevskikh Y.G., Voronov S.A., Zaikov G.E. Conformation of Macromolecules. Thermodynamic and Kinetic Demonstrations – Nova Science Publishers, Inc., New York. – 2007. – 249 p. 5. Миськова І.А., Будішевська О.Г., Воронов С.А. Модифікація поверхні дисперсного діоксиду цирконію пероксидовмісними кополімерами // Вісник Національного Університету «Львівська політехніка». – 2007. – № 590. – С. 388–392. 6. Olena Shafranska, Viktor Tokarev, Andrej Voronov, Orysa Bednarska and Stanislav Voronov. Graft Polymerization from a Silica Surface Initiated by Adsorbed Peroxide Macroinitiators. I. Adsorption and Structure of the Adsorbed Layers of Peroxide Macroinitiators on a Silica Surface // Langmuir. – 2005. – Vol.21. – P. 3459–3469. 7. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 415 с. 8. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир. – 1986. – 488 с. 9. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – К.: Наукова думка. – 1972. – 195 с. 10. Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов С.А., Кочубей В.В., Васильев В.П., Шафранська О.Т., Воронов С.А. Пероксидні макроініціатори – похідні кополімерів октен-ко-малеїновий ангідрид // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №1 – С. 92–96.