

## АДСОРБЦІЯ ХІТОЗАНУ НА ПОВЕРХНІ ЗМІШАНИХ ОКСИДІВ

Т.В. Бородавка, Б.Б. Паляниця, Т.В. Кулик

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

*Одержано ізотерми адсорбції хітозану на поверхні кремнезему, титанокремнезему та алюмокремнезему. Знайдено, що адсорбційна здатність щодо хітозану зменшується в ряду алюмокремнезем>титанокремнезем>кремнезем. Модифіковані хітозаном оксиди були досліджені методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. На термодесорбційних кривих деструкції хітозану на поверхні титанокремнезему та алюмокремнезему, як і на кривих деструкції хітозану на поверхні індивідуального кремнезему, спостерігається низькотемпературний максимум. Низькотемпературні максимуми відповідають термолізу сегментів адсорбованого полімеру, які безпосередньо зв'язані з поверхнею. Під впливом поверхні титано- та алюмокремнезему відбувається глибока деструкція хітозану під час термолізу, що супроводжується розривом C–C зв'язків та руйнуванням піранозних кілець полісахариду.*

### Вступ

Останнім часом великий інтерес викликають матеріали, що поєднують у собі неорганічну та органічну складові [1, 2]. Зокрема, велика кількість досліджень присвячується модифікуванню поверхні неорганічних оксидів полісахаридами [3, 4]. Створення та вивчення подібних матеріалів може бути перспективним для практичних застосувань у багатьох галузях [5, 6]. Такі модифіковані біосумісними полісахаридами матриці представляють інтерес як функціональні покриття для медичних імплантів, як системи контрольованої доставки лікарських засобів, як поверхні для клітинних культур та підкладки в біотехнологіях тканин. Ця робота присвячена модифікуванню високодисперсних змішаних оксидів полісахаридом хітозаном та дослідженню отриманих зразків методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС). Для дослідження біополімерів, адсорбованих на поверхні неорганічних оксидів, інформативним є метод ТПДМС [7], який дозволяє визначити термічну стабільність, ідентифікувати продукти термічних перетворень, а також встановлювати механізми зв'язування з поверхнею носія. Досліджуючи температурну залежність швидкості десорбції, можна отримати інформацію про енергію зв'язку адсорбата з поверхнею носія [8, 9].

### Експериментальна частина

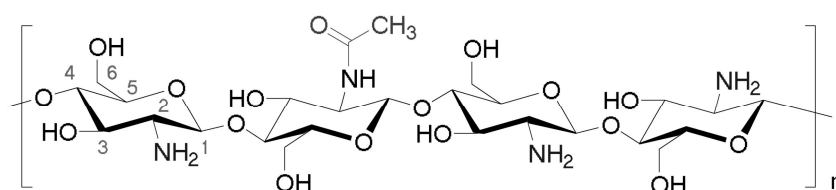
**Матеріали і методи.** В роботі були використані високодисперсний кремнезем (SiO<sub>2</sub>, ГОСТ 14922-77) та високодисперсні змішані оксиди (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України. Досліджені кремнеземи є непористими, кількість гідроксильних груп на їх поверхні становить близько 2 мкмоль/м<sup>2</sup>. Кількість атомів Ti та Al на поверхні титано- та алюмокремнеземів є близькою (таблиця). Всі зразки були попередньо прогріті протягом 2 год при 400 °С. Хітозан виробництва Fluka (Low viscosity, ступінь дезацетилювання 81 %); N-диметиламінобензальдегід, HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ацетилацетон, етанол – всі класифікації х.ч.

Модифікування оксидів хітозаном проводили в статичних умовах при температурі  $20 \pm 1$  °С. При низьких значеннях рН ( $pK_a < 6,3$ ) хітозан добре розчиняється у водних розчинах за рахунок протонування аміногруп [7]. Для розчинення хітозану використовували 0,1 н соляну кислоту. До 10 мл водного розчину хітозану концентрацією  $C = 0,05 \dots 3,00$  мг/мл додавали наважку кремнезему (0,100 г). Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра И-160М. Суспензію витримували при періодичному перемішуванні протягом 4 год. Попередньо було встановлено, що цього часу достатньо для досягнення адсорбційної рівноваги. Суспензії кремнеземів центрифугували ( $8 \cdot 10^3$  об/хв, 20 хв) і сушили при кімнатній температурі. Відділяли рівноважні розчини і спектрофотометрично визначали в них концентрацію хітозану (спектрофотоелектроколориметр КФК-3). Для кількісного визначення хітозану в розчинах нами була адаптована спектрофотометрична методика Ельсона-Моргана, розроблена для аналізу гексозамінів та N-ацетилгексозамінів [11, 12]. Величину адсорбції хітозану ( $A$ ) розраховували за стандартною формулою  $A = (C_{вих} - C_{рівн}) \frac{V}{m}$ ; де  $C_{вих}$  – концентрація полімеру у вихідному розчині (мг/мл),  $C_{рівн}$  – концентрація полімеру у розчині після адсорбції (мг/мл),  $V$  – об'єм розчину (мл),  $m$  – маса зразка сорбенту (г).

ТПД МС дослідження проводились на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань. Зразок вагою  $\sim 20$  мг розміщували на дні кварц-молібденової ампули і до початку експерименту відкачували до тиску  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  Па. Програмоване лінійне нагрівання зразка проводили зі швидкістю  $0,15^\circ\text{C}/\text{с}$  до температури  $\sim 750$  °С. Леткі продукти термолізу поступали в іонізаційну камеру мас-спектрометра, іонізувались і піддавались фрагментації під дією електронів; після розділення за масами в мас-аналізаторі реєструвалась інтенсивність іонного струму продуктів десорбції та термолізу. Реєстрація мас-спектрів проводилась у діапазоні 1 – 210 а.о.м.

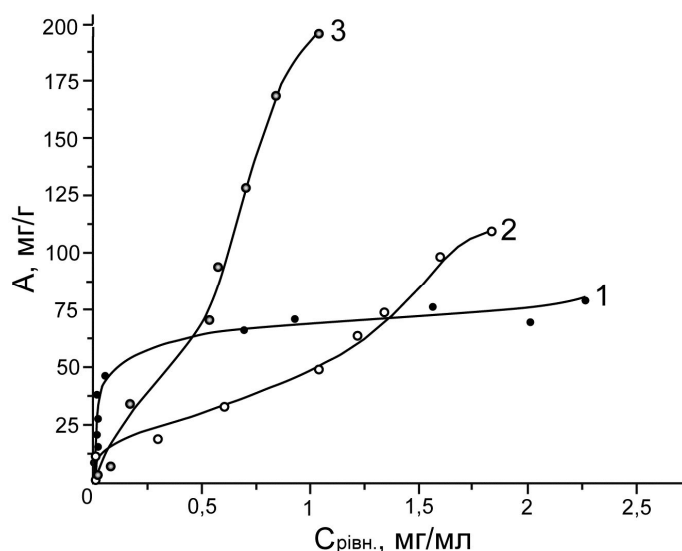
### Результати та їх обговорення

Хітозан – це лінійний жорстколанцюговий полімер, здатний проявляти протонодонорні властивості за рахунок гідроксильних груп піранозного кільця та електронодонорні властивості за рахунок вільної пари електронів атома азоту аміногрупи.



Структурна формула хітозану

Як вже зазначалося, при  $pH < 6$  хітозан добре розчиняється у водному середовищі, а при  $pH > 6$  він нерозчинний, оскільки за таких умов термодинамічно більш вигідна взаємодія ланцюгів полімеру між собою (внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні водневі зв'язки), ніж з молекулами води. Тому адсорбцію проводили в діапазоні рН 1,6 – 2,6. Були отримані ізотерми адсорбції хітозану на поверхні кремнезему, титанокремнезему та алюмокремнезему (рис. 1). За класифікацією Джайлса [13] ізотерма адсорбції хітозану на поверхні  $\text{SiO}_2$  відноситься до Н типу і має чітко виражене плато, тоді як ізотерми адсорбції хітозану на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  та  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , очевидно, відносяться до типу L-4.



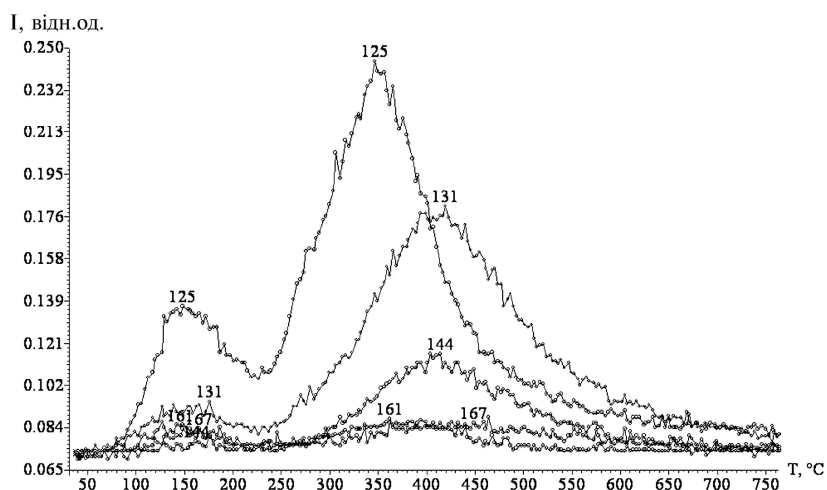
**Рис. 1.** Ізотерми адсорбції хітозану на поверхні кремнезему (1), титанокремнезему (2) та алюмокремнезему (3).

Аналіз отриманих адсорбційних даних (рис. 1, табл.) показав, що на поверхні змішаних оксидів адсорбується значно більша кількість хітозану, ніж на поверхні ВДК. Адсорбційна здатність щодо хітозану зменшується в ряду алюмокремнезем>титанокремнезем>кремнезем. Активні центри поверхні  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  та  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  представлені групами  $\equiv\text{TiOH}$ ,  $\equiv\text{Si-O(H)-Ti}\equiv$ ,  $\equiv\text{Ti-O(H)-Ti}\equiv$  (для титанокремнезему) та  $\equiv\text{AlOH}$ ,  $\equiv\text{Si-O(H)-Al}\equiv$ ,  $\equiv\text{Al-O(H)-Al}\equiv$  (для алюмокремнезему). Всі ці групи є бренстедівськими кислотними центрами різної сили. Деякі з них, наприклад місткові  $\equiv\text{Si-O(H)-Ti}\equiv$  та  $\equiv\text{Si-O(H)-Al}\equiv$ , виявляють більш кислі властивості, ніж групи  $\equiv\text{Si-OH}$ . У зразків титано- та алюмокремнезему, використаних в даній роботі, активні центри поверхні значною мірою представлені саме такими містковими гідроксилами. Внаслідок цього ізоелектричні точки досліджених змішаних оксидів відповідають більш низьким значенням рН, порівняно з кремнеземом [14–16]. Кремнезем має мінімальну бренстедівську кислотність серед досліджених в цій роботі оксидів. Ймовірно, саме це відіграє важливу роль при адсорбції хітозану.

**Таблиця.** Характеристики досліджуваних оксидів та величини максимальної адсорбції ( $A_{\text{макс}}$ ) хітозану, отримані при адсорбції з розчину (вихідна концентрація  $C_{\text{вих}}=3$  мг/мл)

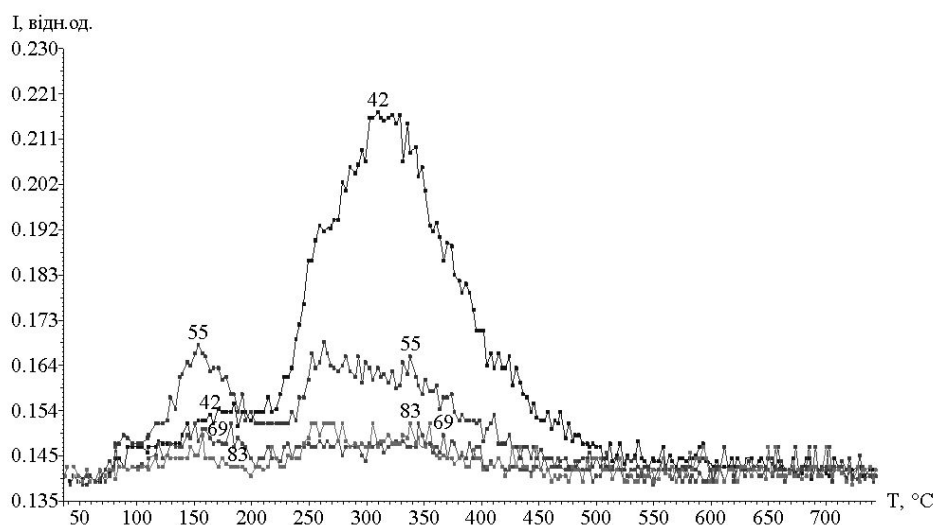
Адсорбент	Вміст $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Вміст $\text{TiO}_2$ , %	Вміст атомів Al в поверхневому шарі, %	Вміст атомів Ti в поверхневому шарі, %	$S_{\text{БЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{макс}}$ , мг/г	$A_{\text{макс}}$ , мг/м <sup>2</sup>
$\text{SiO}_2$	-	-	-	-	270	60	0,222
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	-	14	-	7,8	156	110	0,705
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,2	-	6,2	-	207	195	0,942

Методом ТПД МС проведено порівняльне дослідження термічного розкладу хітозану, адсорбованого на поверхні кремнезему, титанокремнезему та алюмокремнезему. Раніше нами [17] було показано, що при термолізі хітозану, адсорбованого на поверхні кремнезему, спостерігається додаткова низькотемпературна стадія термолізу з максимумом  $T_{\text{max}}=150$  °С (рис. 2). Також спостерігається зміщення максимумів на термодесорбційних кривих високотемпературних стадій на 70 °С в область низьких температур.

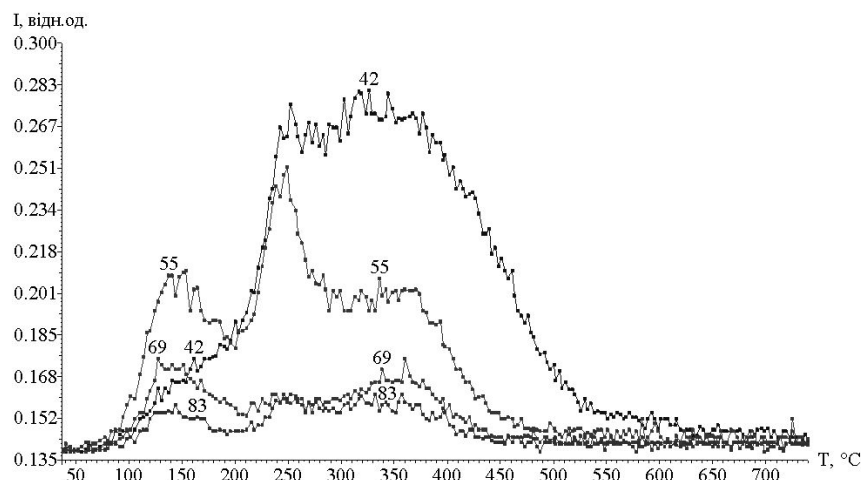


**Рис. 2.** Термодесорбційні криві, що характеризують термічний розклад хітозану на поверхні кремнезему ( $A=60$  мг/г).

Було встановлено, що низькотемпературна стадія відповідає розкладу піранозних циклів, безпосередньо зв'язаних з поверхнею кремнезему (trains), а максимуми термодесорбції в області  $220 - 520$  °C відповідають термолізу петель (loops) та хвостів (tails) адсорбованого полімеру. При термолізі хітозану, адсорбованого на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  та  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , як і у випадку адсорбції на  $\text{SiO}_2$ , також з'являються додаткові низькотемпературні стадії (рис. 3, 4). Термоліз хітозану на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  відбувається в більш широкому температурному діапазоні, ніж на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . На термограмах зразків хітозану, адсорбованого на титано- та алюмокремнеземі відсутня крива термодесорбції молекулярного іону з  $m/z$  161. В обох випадках змінюються шляхи термолізу полімеру, про що свідчить відсутність в термограмах ліній з  $m/z$  161, 167, 144, 131, 125, які відповідають термолізу полімеру з розривом  $\beta$ -глікозидних зв'язків без руйнування піранозних циклів, з виділенням в молекулярній формі ненасичених аміноцукрів. Під впливом поверхні відбувається більш глибока деструкція з розривом піранозних циклів і в термограмах присутні криві для іонів з більш низькими  $m/z$ , порівняно з розкладом полімеру на поверхні  $\text{SiO}_2$ :  $m/z$  83, 69, 55, 42.



**Рис. 3.** Термодесорбційні криві, що характеризують термічний розклад хітозану на поверхні титанокремнезему ( $A=35$  мг/г).



**Рис. 4.** Термодесорбційні криві, що характеризують термічний розклад хітозану на поверхні алюмокремнезему ( $A=90$  мг/г).

### Висновки

Встановлено, що адсорбційна здатність щодо хітозану зменшується в ряду алюмокремнезем>титанокремнезем>кремнезем. На поверхні змішаних оксидів відбувається глибока деструкція полімеру з розривом С–С зв'язків і руйнуванням піранозних циклів на відміну від кремнезему, на поверхні якого термоліз відбувається з розривом  $\beta$ -глікозидних зв'язків і виділенням ненасичених циклічних продуктів. Виявлено, що на поверхні змішаних оксидів, як і на поверхні індивідуального кремнезему, спостерігається низькотемпературна стадія термолізу, пов'язана з деструкцією сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею оксидів.

Автори висловлюють подяку д.х.н., проф. В.М. Гунько та с.н.с., к.х.н. В.І. Зарко за надані зразки змішаних оксидів.

Робота виконана за підтримки комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології".

### Література

1. Functional hybrid materials / Ed. by P. Gómez-Romero, C. Sanchez. – Weinheim: Wiley, 2004. – 434 p.
2. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 550 p.
3. Morra M, Cassinelli C. Non-fouling properties of polysaccharide-coated surfaces // J. Biomat. Sci. Polym. Ed. – 1999. – V. 10. – P. 1107 – 1124.
4. Physico-chemical properties of polysaccharide coatings based on grafted multilayer assemblies / P.G. Hartley, S.L. McArthur, K.M. McLean, H.J. Griesser // Langmuir. – 2002. – V. 18. – P. 2483 – 2494.
5. Laskowski J.S., Liu Q., Bolin N.J. Polysaccharides in flotation of sulphides. I. Adsorption polysaccharides onto mineral surfaces // Intern. J. Miner. Proc. – 1991. – V. 33, № 1–4. – P. 223 – 234.
6. Facile encapsulation of nanoparticles in nanoorganized bio-polyelectrolyte microshells / J. Su, X. Tao, H. Xu, J.-F. Chen // Polymer. – 2007. – V. 48. – P. 7598 – 7603.
7. TPD MS studies of several polyketides in solid state and adsorbed on silica surface / T.V. Kulik, N.P. Galagan, V.K. Pogoreliy, V.A. Pokrovskiy // Adv. in Mass

- Spectrom., Proc. of the 15th Int. Mass Spectr. Conf., Chichester: Wiley. – 2001. – V. 15 – P. 491 – 492.
8. 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 Surface. – 2001. – V.4–6. – P. 332 – 347.
  9. TPD MS studies on adsorption immobilization of phenothiazine antidotes / T.V. Kulik, N.P. Galagan, V.V. Khrapak, V.A. Pokrovskiy // Ibid. – 2002. – V. 7. – P. 46 – 56.
  10. Varum K.M., Ottoy M.H., Smidsrod O. Water-solubility of partially N-acetylated chitosans as a function of pH: Effect of chemical composition and depolymerization // Carbohydr. Polym. – 1994. – V. 25. – P. 65 – 70.
  11. Jonhson A.R. Improved method of hexosamine determination // Anal. Biochem. – 1971. – V. 44, № 2. – P. 628 – 635.
  12. Захарова И.Я., Косенко Л.В. Методы изучения микробных полисахаридов. – К.: Наук. думка, 1982. – 192 с.
  13. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под. ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
  14. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential / V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda, E. Chibowski // Adv. Coll. Interf. Sci. – 2001. – V. 91. – P. 1 – 112.
  15. Закономерности поведения наноматериалов в разных средах, обусловленные строением поверхности и морфологией частиц / В.М. Гунько, В.И. Зарко, В.В. Туров, Е.В. Гончарук, Ю.М. Ничипорук, Л.С. Андрийко, А.А. Турова, О.А. Мищук, Ю.Г. Птушинский, П.П. Горбик, Р. Лебода, Я. Скубишевська-Земба, П. Писис, Дж.П. Блиц // Физ.-химия наноматериалов и супрамолекуляр. структур, К.: Наук. думка. – 2007, Т. 1, С. 157 – 226.
  16. Гунько В.М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1 – 29.
  17. Исследование термических превращений хитозана в конденсированном состоянии и на поверхности кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии / Т.В. Кулик, Б.Б. Паляница, Т.В. Бородавка, А.М. Скляр // Масс-спектрометрия. – 2006. – Т. 3, № 3. – С. 175 – 180.

## ADSORPTION OF CHITOSAN ON MIXED SILICA SURFACES

**T.V. Borodavka, B.B. Palyanytsya, T.V. Kulik**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

*The adsorption isotherms of chitosan on silica, silica-titania and silica-alumina have surfaces been obtained. The adsorption capability was found to decrease in the row silica-alumina>silica-titania> silica. Chitosan modified oxides have been examined by the temperature-programmed desorption mass spectrometry method. The low-temperature peaks of the thermo-desorption curves of chitosan destruction occur for silica-titania and silica-alumina as well as for individual silica. These low-temperature maxima correspond to the thermolysis of trains of adsorbed polymer. Thermolysis of chitosan on silica-titania and silica-alumina has been shown to realize with deep destruction of pyranosic rings and breaking of C–C bonds in contrast to thermolysis of chitosan on silica surface.*