



УДК 547.458.1

ТВЕРДОФАЗНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХИТОЗАНА СОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2026 г. М. А. Хавпачев^{*, **, #}, И. В. Шеломенцев^{*, **}, П. Л. Иванов^{*, **}, Т. А. Аكوпова^{**, *},
В. В. Поцелеев^{*, **, #}, Г. П. Гончарук^{**, *}, И. О. Кучкина^{**, *}, М. З. Беканова^{**, **, *},
Т. А. Чердынцева^{***, *}, А. Н. Зеленецкий^{**, *}

^{*} Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Россия, 283048 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

^{**} Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
Россия, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

^{***} Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

Поступила в редакцию 05.08.2025 г.

После доработки 28.08.2025 г.

Принята к публикации 04.09.2025 г.

Осуществлен твердофазный синтез *N*-ацелированного производного хитозана при взаимодействии полисахарида с сорбиновой кислотой в двухшнековом экструдере под действием давления и сдвиговых напряжений. Установлено, что при температуре 80°C варьирование мольного соотношения хитозан : сорбиновая кислота (1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5) позволяет получать производные со степенью замещения 0.08–0.33 (по данным элементного анализа). Методом инфракрасной спектроскопии показано, что твердофазная реакция протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением кислоты или ее остатков к аминогруппам полимера ионными и ковалентными (амидными) связями. Изучено поведение модифицированных образцов в разбавленном растворе уксусной кислоты, а также их теплофизические и механические свойства. Продемонстрирована противогрибковая активность ацелированных производных хитозана в отношении *Aspergillus niger* – патогена, вызывающего порчу пищевых продуктов и оппортунистические заболевания у человека.

Ключевые слова: хитозан, сорбиновая кислота, механохимия, полимераналогичные реакции, ацелированные производные хитозана

DOI: 10.7868/S1998286026020143

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан (ХТЗ) представляет собой линейный аминополисахарид, макромолекулы которого состоят из звеньев *D*-глюкозамина и *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, соединенных между собой β-(1→4)-гликозидными связями (рис. 1) [1].

ХТЗ проявляет свойства слабого основания (рК_а аминогрупп 6.3–7.2) и нерастворим в воде или ор-

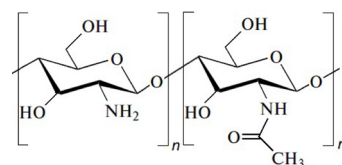


Рис. 1. Химическая структура ХТЗ.

ганических растворителях, но хорошо растворяется в кислых водных средах (рН < 6.5) за счет протонирования первичных аминогрупп с образованием

Сокращения: ДСР – динамическое светорассеяние; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ИК – инфракрасная спектроскопия; НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение; СЗ – степень замещения; СК – сорбиновая кислота; ТГА – термогравиметрический анализ; ХТЗ – хитозан; ХТЗ-СК – продукты взаимодействия хитозана с сорбиновой кислотой (ацелированные производные); ХТЗ-СК_{ins} – нерастворимые фракции; ХТЗ-СК_p – переосажденные (растворимые) фракции; ХТЗ-СК_r – образцы после экстракции этанолом; EVON – сополимер этилена и винилового спирта; FDA (Food and Drug Administration) – Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств; GRAS (Generally Recognized as Safe) – общепризнанно безопасный; SANs – наночастицы на основе хитозана и триполифосфата с иммобилизованной сорбиновой кислотой; S-MPs – микрокапсулы сорбиновая кислота–хитозан.

[#] Автор для связи: (эл. почта: mukhamed_hav@ispm.ru).

растворимых катионных форм $R-NH_3^+$ [2, 3]. Это важное свойство делает ХТЗ единственным природным катионным полисахаридом.

ХТЗ известен своей биосовместимостью, био-разлагаемостью и низкой токсичностью. Уникальные характеристики данного полимера позволяют активно использовать его в различных сферах, особенно в биомедицине и промышленных отраслях (пищевой, фармацевтической, косметической). В пищевой промышленности ХТЗ имеет существенные преимущества перед синтетическими полимерами благодаря статусу безопасного материала (GRAS – Generally Recognized as Safe), присвоенному Управлением по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств (FDA, США) [4–6]. Полисахарид обладает широким спектром биологической активности и фармакологических эффектов, включая профилактику почечной недостаточности, ускорение регенерации тканей, уменьшение язвенных поражений желудка, антигенотоксическое действие, гемостатические свойства и противоопухолевую активность [1].

Антимикробная активность ХТЗ в отношении различных групп микроорганизмов привлекает значительное внимание исследователей в последние годы. Экспериментальные данные подтверждают, что полимер эффективно ингибирует рост множества бактерий и грибов, проявляя при этом низкую токсичность по отношению к клеткам млекопитающих [7]. Такая комбинация свойств открывает перспективы для разработки безопасных и высокоэффективных пищевых консервантов на основе ХТЗ. Однако, стоит отметить, что по антимикробной активности ХТЗ существенно уступает коммерчески доступным консервантам, что не позволяет рассматривать его в качестве самостоятельного средства для обеспечения требуемых показателей сохранности пищевых продуктов. Эффективным подходом к решению указанной проблемы является проведение химического модифицирования с целью введения в состав макромолекул ХТЗ новых функциональных групп, способных усилить его биоактивные свойства [8, 9]. Наличие гидроксильных и аминогрупп в структуре полимера обеспечивает широкие возможности для таких преобразований. К числу наиболее распространенных методов относятся кватернизация, алкилирование и ацилирование, позволяющие целенаправленно изменять свойства ХТЗ для конкретных применений [10]. В работах [11–16] описано жидкофазное модифицирование ХТЗ известными консервантами – бензойной, *пара*-гидроксибензойной и фумаровой кислотами. Установлено, что полученные производные демонстрируют значительно более высокую антимикробную активность по сравнению с исходным полимером.

Сорбиновая (2,4-гексадиеновая) кислота (СК) – линейная ненасыщенная монокарбоновая кислота алифатического ряда (рис. 2) – превосходит рассмотренные в этих исследованиях вещества по эффективности консервирующего и антимикробного действия [17]. Данное вещество было впервые выделено А. В. фон Гофманом в 1859 г. из сока неспелой рябины (*Sorbus aucuparia*) и относится к числу первых обнаруженных природных консервантов [18].

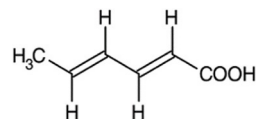


Рис. 2. Химическая структура СК.

Вещество представляет собой белый сыпучий порошок или бесцветные игольчатые кристаллы со слабым характерным запахом. Важной особенностью данного соединения является сочетание термической стабильности и летучести с водяным паром, что позволяет эффективно выделять его из сложных пищевых матриц методом паровой дистилляции. Основные физико-химические свойства СК приведены в табл. 1.

Как показано в табл. 1, СК имеет низкую растворимость в воде. Наибольшая растворимость достигается в этаноле, ледяной уксусной кислоте и ацетоне [20].

Химические свойства СК определяются тем, что в ее молекуле имеются карбоксильная группа и две ненасыщенные углерод-углеродные связи, образующие с карбоксильной группой единую сопряженную систему. Эта взаимосвязь реакционных центров обуславливает некоторые свойства СК, отличающиеся от свойств, присущих алифатическим непредельным кислотам. Так, СК склонна к диеновому синтезу, полимеризации и с большим трудом декарбоксилируется. Как кислота, она образует соли, сложные эфиры, ангидриды, амиды. При полном окислении образуются ацетальдегид, уксусная кислота, фумаровый альдегид, фумаровая кислота и полимерные соединения [21].

Основное применение СК связано с консервацией пищевых продуктов, однако она также используется в косметической и фармацевтической отраслях промышленности. Особую ценность в пищевой промышленности представляет способность СК и ее солей (сорбатов) эффективно подавлять рост плесневых грибов и дрожжей без изменения органолептических характеристик обрабатываемых продуктов [22].

Таблица 1. Физико-химические свойства СК [19, 20]

Свойство	Значение/описание
Внешний вид	Бесцветные игольчатые кристаллы или белый сыпучий порошок
Вкус, запах	Слегка кисловатый вкус; слабый характерный запах
Молярная масса, г/моль	112.13
Температура кипения (°C)	228 (с разложением)
Температура плавления (°C)	132-137
Температура вспышки (°C)	127
Константа диссоциации (25°C)	1.73×10^{-5} , pK_a 4.76
Плотность, г/см ³ (20°C)	1.204
Максимум поглощения (хлороформ)	260 нм (E = 2400)
pH	3.3 (0.2%)
Растворимость (г/100 мл)	
Вода	0.15 (25°C); 0.55 (50°C); 4.00 (100°C)
Этанол	12.63 (25°C); 62.9 (75 °C)
Безводная уксусная кислота	11.5 (20 °C)
Ацетон	9.2 (20 °C)
Бензол	2.3 (25°C); 24 (75°C)
Четыреххлористый углерод	1.3 (20 °C)
Диэтиловый эфир	6.22 (23 °C)
Хлороформ	3.2 (25°C)

Согласно заключению “Final Report on the Safety Assessment of Sorbic Acid and Potassium Sorbate” [19], СК не проявляет статистически значимой токсичности в экспериментах *in vivo* (острых и субхронических на крысах и мышах), что способствовало ее международному признанию в качестве пищевого консерванта. Механизм антимикробного действия СК связан со способностью диенового фрагмента молекулы реагировать с сульфгидрильными группами ферментов микроорганизмов, что приводит к нарушению их третичной структуры и подавлению роста [23]. Метаболизм сорбатов протекает через β -окисление, аналогично деградации жирных кислот, с образованием углекислого газа и воды в качестве конечных продуктов [20]. В промышленности используют два основных метода синтеза СК: окисление 1,3-пентадиена или конденсацию кротонового альдегида с формальдегидом [24, 25].

В работе [26] авторы показали, что наночастицы на основе ХТЗ и триполифосфата с иммобилизованной СК (SANs) обладают антимикробным и антиоксидантным действием при внесении в кол-

басные изделия. Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности SANs против *Pseudomonas aeruginosa*, при этом антимикробная активность сохраняется в широком интервале значений pH [27].

В другом исследовании [28] изучали возможность использования микрокапсул СК-ХТЗ (S-MPs) в качестве антимикробной добавки для упаковочных пленок на основе сополимера этилена и винилового спирта (EVOH). Авторы разработали метод включения S-MPs в полимерную матрицу EVOH с получением композитных пленок, характеризующихся контролируемым высвобождением активного компонента и улучшенными функциональными характеристиками. Микробиологические испытания подтвердили высокую антимикробную активность пленок в отношении культур микроорганизмов *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli* и *Listeria monocytogenes*.

Таким образом, в научной литературе описано несколько подходов к созданию антимикробных композиций и материалов, включающих СК и ХТЗ, тогда как прямое химическое взаимодействие

между этими веществами ранее не изучалось. Жидкофазный метод получения сорбата хитозана опубликован в единственной работе [17]. Авторы провели модифицирование полисахарида, используя хлорангидрид сорбиновой кислоты. Процесс состоит из двух стадий. Первая стадия – синтез сорбилхлорида из СК с применением тионилхлорида (хлорирующий агент). Вторая стадия – взаимодействие полимера с хлорангидридом кислоты с получением сорбата хитозана (степень замещения 0.44, 1.21 и 1.93). Установлено, что синтезированные производные ХТЗ проявляют значительно более высокую антимикробную активность в отношении тест-культур *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Aspergillus niger* по сравнению с немодифицированным полимером. Отметим, что предложенный метод модификации предполагает использование высокотоксичных реагентов (тионилхлорида, метансульфоновой кислоты и др.), что может ограничивать применение полученных продуктов в пищевой промышленности и указывает на необходимость разработки альтернативных, более безопасных подходов.

Твердофазное модифицирование полисахаридов в условиях реакционного смешения компонентов под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере – это безопасная и экономически целесообразная альтернатива растворным технологиям. Метод позволяет полностью отказаться от использования растворителей, катализаторов, не

требует расплавления реакционных смесей и выступает удобным и эффективным способом целенаправленного химического модифицирования неплавких и малорастворимых полисахаридов.

Цель работы заключалась в получении гидрофобного производного хитозана механохимическим способом путем проведения полимераналогичной реакции ацилирования полисахарида сорбиновой кислотой в двухшнековом экструдере при комбинированном воздействии на твердые смеси реагентов давления и сдвиговых напряжений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость ацилированных производных хитозана в 2% уксусной кислоте. В табл. 2 приведены результаты исследования растворимости синтезированных производных ХТЗ в 2% уксусной кислоте при комнатной температуре (25°C).

Гидрофобизация хитозана сорбиновой кислотой подтверждается частичной потерей растворимости продуктов их взаимодействия по сравнению с исходным полимером в кислых средах. Согласно проведенным измерениям, растворимость немодифицированного хитозана в 2% CH_3COOH при 25°C составляет 92%, в то время как для ацилированных производных (ХТЗ-СК) значения растворимости снижаются до 73–85%.

Результаты ИК-спектроскопии. ИК-спектр СК представлен на рис. 3а. Широкая полоса в об-

Таблица 2. Результаты изучения растворимости

Образец	Мольное соотношение ХТЗ : СК	Растворимость в 2% CH_3COOH , %
ХТЗ	–	92
ХТЗ-СК 1 : 0.5 _r	1 : 0.5	85
ХТЗ-СК 1 : 1 _r	1 : 1	80
ХТЗ-СК 1 : 1.5 _r	1 : 1.5	73

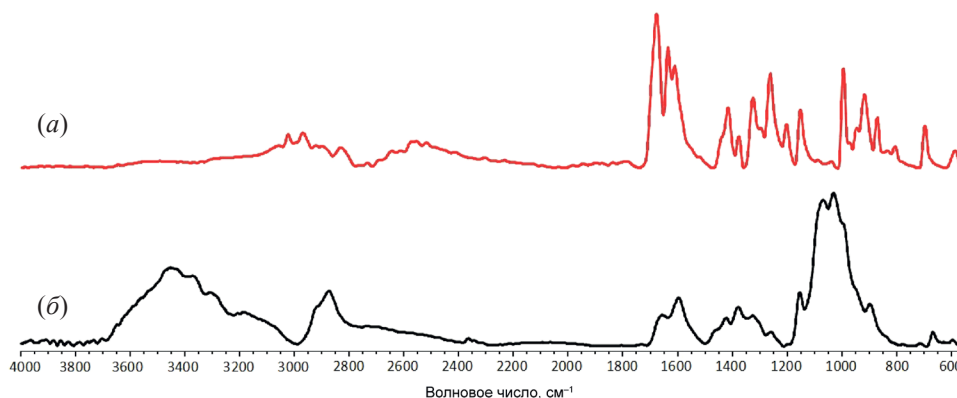


Рис. 3. ИК-спектры (а) СК и (б) ХТЗ.

ласти $2300\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям группы О–Н. Интенсивное поглощение при 1684 см^{-1} обусловлено колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильного фрагмента, тогда как полосы в диапазоне $1613\text{--}1638\text{ см}^{-1}$ указывают на валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$ сопряженной диеновой системы. В спектре также идентифицированы полоса деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$ при 1377 см^{-1} и полоса валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ при 1266 см^{-1} [35].

ИК-спектр исходного ХТЗ приведен на рис. 3б. Высокочастотная область спектра ($3700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) включает широкую полосу валентных колебаний Н–О-групп, а также дублет полос асимметричных и симметричных валентных колебаний NH_2 -групп, проявляющихся как слабые полосы при 3361 и 3294 см^{-1} на фоне полосы валентных колебаний гидроксильных групп. Полосы 2921 и 2875 см^{-1} относятся к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям связей С–Н. Положение их типично для полисахаридов. Остаточные N-ацетильные группы проявляются полосами ~ 1650 (валентные С=О, амид I) и 1320 см^{-1} (валентные С–N, амид III). Полоса амид II (деформационные N–H), обычно присутствующая при 1550 см^{-1} , в данном случае скрыта сильной близко расположенной полосой деформационных N–H первичных аминов на 1595 см^{-1} . Узкая полоса при 1150 см^{-1} соответствует поглощению гликозидной связи С–О–С, а компоненты 1070 и 1025 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи С–О в структуре пиранозных колец [32, 36].

В элементарном звене макромолекулы ХТЗ содержатся три реакционноспособные функциональные группы: две гидроксильные группы (при атомах C^3 и C^6) и одна первичная аминогруппа

(при атоме C^2), благодаря чему полимер способен вступать в некоторые химические превращения, характерные для аминов и спиртов, например, реагировать с карбоновыми кислотами [10]. В зависимости от условий такие реакции могут идти по ионному механизму присоединения или нуклеофильного замещения. При низких температурах преобладает кислотно-основное взаимодействие, приводящее к присоединению кислоты к аминогруппе с образованием соли, а при высоких – нуклеофильное замещение, причем аминогруппы проявляют более высокую реакционную способность относительно гидроксильных групп в некаталитических условиях. Для направленного синтеза ацилированных производных ХТЗ твердофазную реакцию проводили при температуре 80°C .

На рис. 4 представлены ИК-спектры продуктов реакции после удаления избытка непрореагировавшей кислоты (образцы ХТЗ-СК_r).

Спектры, представленные на рис. 4, свидетельствуют о наличии концентрационно-зависимого ионного взаимодействия в исследуемых системах, приводящего к появлению широкой полосы поглощения в области amino-/амидных групп ХТЗ с максимумом при 1565 см^{-1} . Данная полоса поглощения соответствует валентным колебаниям карбоксилат-ионов ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), что подтверждает образование ионных пар. Как показано в наших предыдущих исследованиях по твердофазной модификации хитозана стеариновой, щавелевой, малоновой и янтарной кислотами, образование твердых полимерных солей легко достигается методом безрастворной реакционной экструзии даже при комнатной температуре [37]. Для подтверждения образования ковалентных (амидных) связей между остатками СК и ХТЗ требовалось удалить

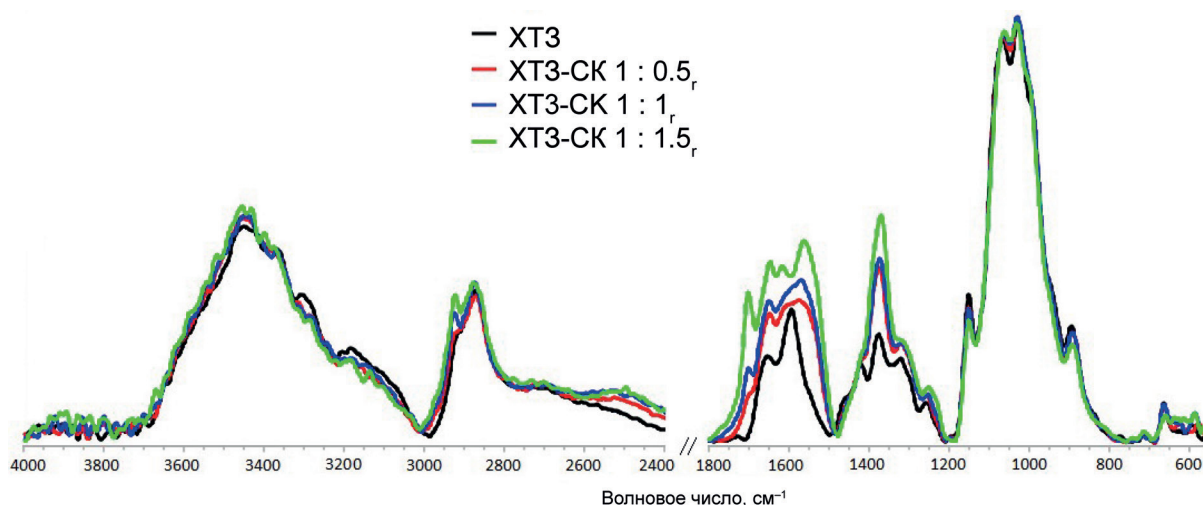


Рис. 4. ИК-спектры исходного ХТЗ и образцов ХТЗ-СК_r.

ионно-связанную кислоту. С этой целью проводили процедуру переосаждения полимеров из их уксуснокислых растворов путем титрования гидроксидом натрия NaOH с молярной концентрацией 1 моль/л. Раствор щелочи прибавляли до выпадения полимеров в осадок (pH 9.5–10.0). В процессе переосаждения происходит перевод продукта из солевой формы в основную и образование натриевых солей уксусной и сорбиновой кислот (рис. 5).

ИК-спектры переосажденных образцов (ХТЗ-СК_р) представлены на рис. 6.

Усиление колебательных полос как амида I (C=O), так и C=C (с наложением на деформационные колебания N–H) подтверждает образование *N*-ацилированных производных хитозана с различ-

ной СЗ. Интересно отметить, что увеличение содержания СК до эквимольного соотношения (1 : 1) не вызывает существенных изменений в процессе модификации, тогда как при мольном избытке кислоты (1 : 1.5) наблюдаются значительные структурные преобразования ХТЗ. Спектроскопический анализ также показал увеличение интенсивности широкой полосы в области 3000–3700 см⁻¹ (валентные колебания HO- и NH-групп, участвующих в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей) у переосажденных образцов по сравнению с исходным ХТЗ и непереосажденными аналогами. Эти изменения свидетельствуют о реорганизации системы водородных связей полимера, включая новые взаимодействия с участием введенных заместителей [38].

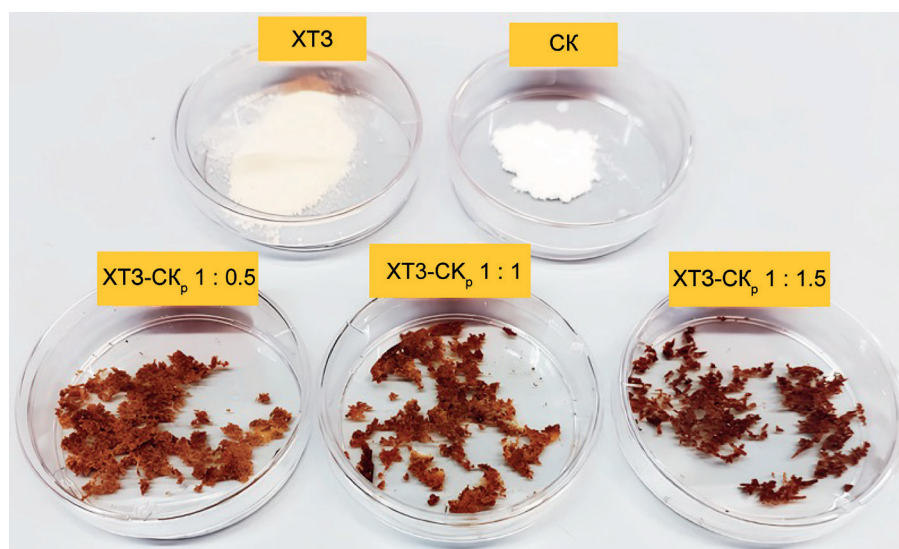


Рис. 5. Внешний вид образцов: ХТЗ, СК и ХТЗ-СК_р (1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5).

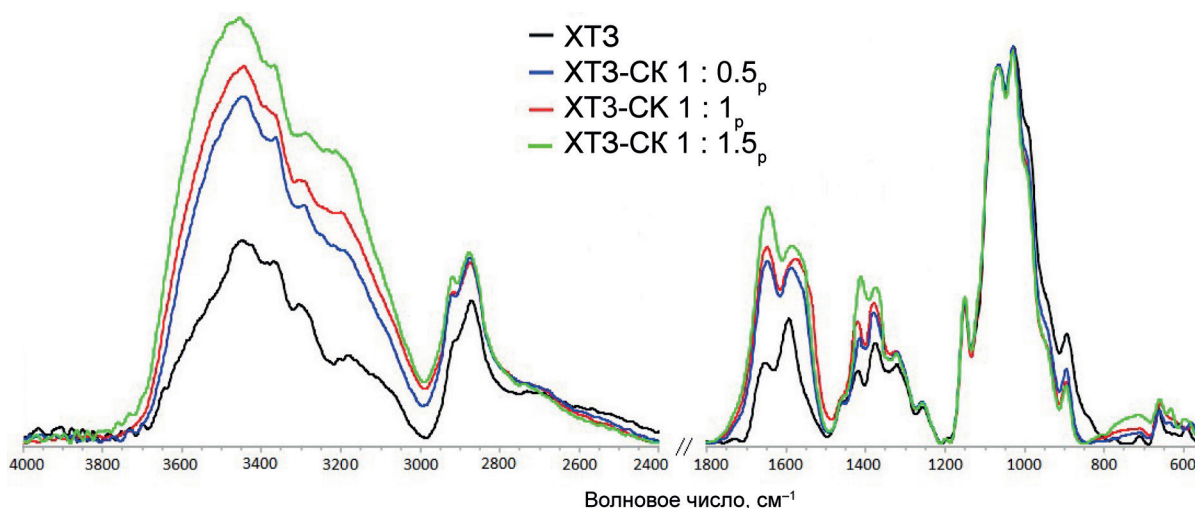


Рис. 6. ИК-спектры исходного ХТЗ и образцов ХТЗ-СК_р.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что реакция ХТЗ с СК в условиях сдвиговых деформаций протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением кислоты или ее остатков к аминогруппам полимера ионными и ковалентными связями (рис. 7).

Как следует из данных табл. 2, продукты взаимодействия ХТЗ с СК демонстрируют частичную потерю растворимости в разбавленных растворах кислот по сравнению с немодифицированным полимером, в связи с чем был проведен ИК-анализ образцов ХТЗ-СК_{ins} (рис. 8). В амидной области полученных спектров выделяется интенсивная полоса амид I с выраженным сопутствующим поглощением амид II. Расщепление полосы амид I указывает на присутствие в структуре полимера

различных амидных фрагментов, включая остаточные ацетамидные группы хитина [39]. Рост интенсивности полос валентных колебаний C–H при 2921 и 2875 см⁻¹ в сочетании с указанными изменениями амидных полос однозначно указывает на высокую СЗ в исследованных фракциях.

Результаты элементного анализа. Расчет СЗ для синтезированных производных ХТЗ проводили на основании результатов элементного анализа (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, степень конверсии функциональных групп реагентов существенно зависит от соотношения компонентов в исходных смесях, что согласуется со спектральными данными. Ацилированные производные ХТЗ со СЗ выше 0.2 утрачивают способность растворяться в водных средах.

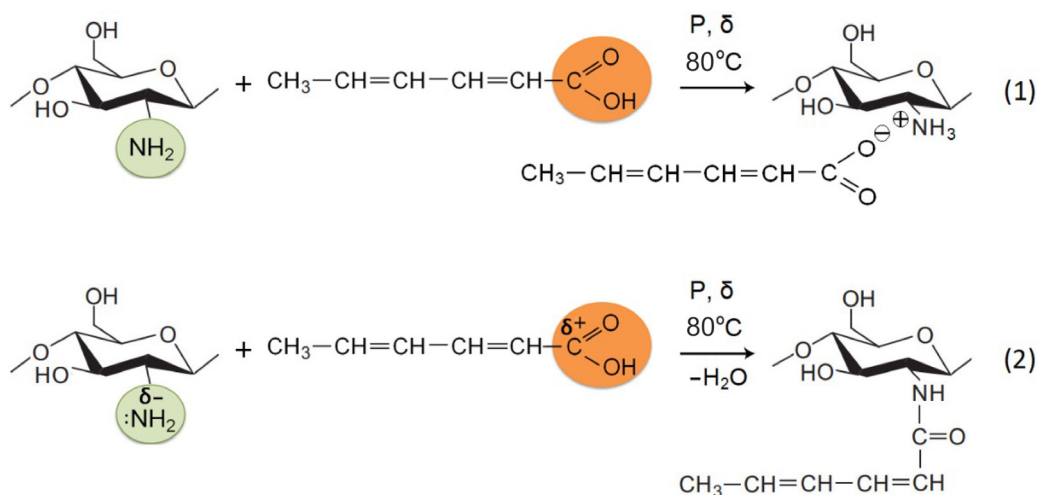


Рис. 7. Схемы твердофазных реакций ХТЗ с СК: (1) – присоединение (кислотно-основное взаимодействие); (2) – нуклеофильное замещение.

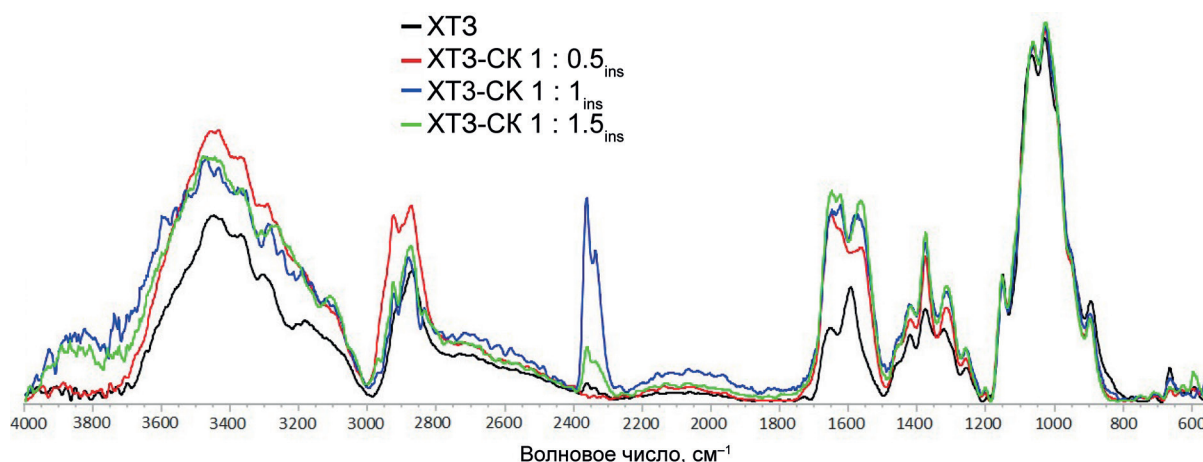


Рис. 8. ИК-спектры исходного ХТЗ и образцов ХТЗ-СК_{ins}.

Таблица 3. Данные элементного анализа

Образец	C	H	N	C/N	C3
	%				
ХТЗ	43.62 ± 0.12	6.67 ± 0.12	7.93 ± 0.02	6.42	—
ХТЗ-СК 1 : 0.5 _p	39.42 ± 0.01	6.68 ± 0.04	6.67 ± 0.03	6.89	0.08
ХТЗ-СК 1 : 0.5 _{ins}	42.39 ± 0.05	6.55 ± 0.10	6.33 ± 0.08	7.82	0.23
ХТЗ-СК 1 : 1 _p	38.50 ± 0.01	6.67 ± 0.02	6.41 ± 0.01	7.00	0.10
ХТЗ-СК 1 : 1 _{ins}	42.87 ± 0.04	6.60 ± 0.03	6.30 ± 0.03	7.83	0.24
ХТЗ-СК 1 : 1.5 _p	34.14 ± 0.02	6.91 ± 0.13	5.48 ± 0.04	7.27	0.14
ХТЗ-СК 1 : 1.5 _{ins}	42.07 ± 0.09	6.37 ± 0.03	5.84 ± 0.05	8.42	0.33

Результаты термического анализа. Кривые ДСК и ТГА, отражающие термическое поведение СК в атмосфере аргона, представлены на рис. 9.

На кривой ТГА наблюдается потеря массы ~5% в температурном интервале 100–137°C, обусловленная процессом сублимации. Плавление регистрируется на кривой ДСК в виде эндотермического пика при 137°C, после чего наблюдается потеря массы в диапазоне 137–250°C (остаточная масса 13%). Согласно литературным данным [40], в этом температурном диапазоне происходит выделение диоксида углерода. Таким образом, процессы плавления и разложения СК протекают одновременно [41, 42]. Остаточная масса при 700°C составила 6.70%.

Термограммы ТГА и ДСК исходного ХТЗ и продуктов ХТЗ-СК даны на рис. 10.

Как видно из рис. 10а, термогравиметрическая кривая ХТЗ представляет собой плавную зависимость с единственной стадией потери массы, что свидетельствует об одностадийном характере термического разложения полисахарида в инертной атмосфере [43]. Вес образца стабилен вплоть до температуры 250°C, после чего наблюдается резкое падение массы. Изменение наклона кривой при 350°C указывает на начало второго этапа разложения, характеризующегося меньшей скоростью по сравнению с первым. В интервале 250–350°C ХТЗ теряет 37–40% массы, что связано преимущественно с термической деградацией макромолекул, сопровождающейся испарением летучих продуктов и реакциями сшивки с разрушением аминогрупп [44]. Остаточная масса при 700°C составляет 45%.

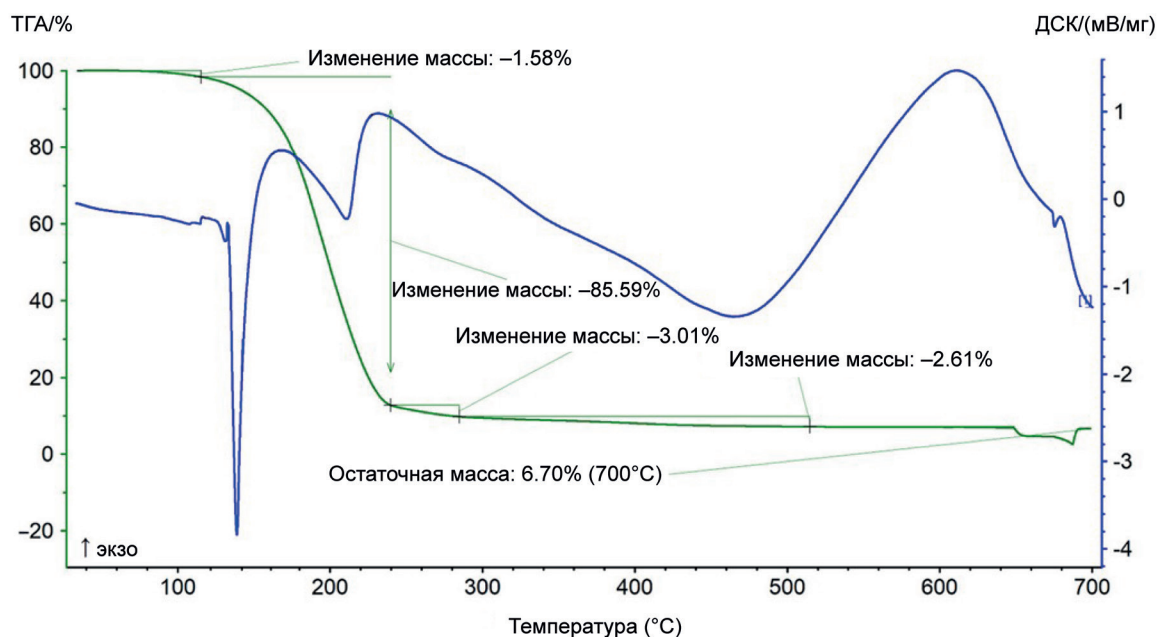


Рис. 9. Термограммы ДСК/ТГА сорбиновой кислоты (атмосфера – аргон).

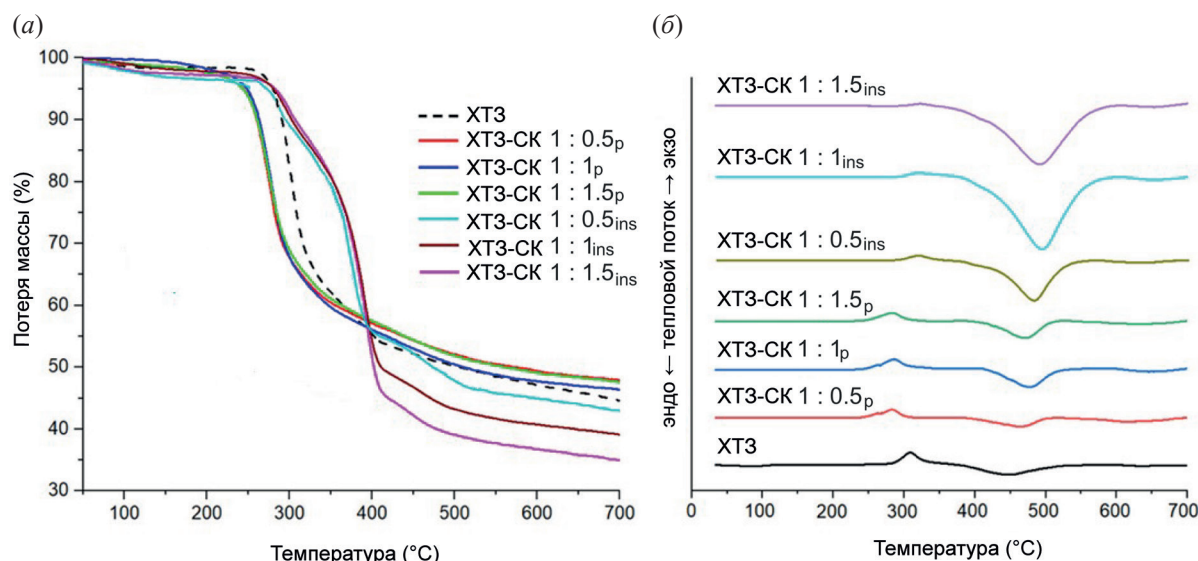


Рис. 10. Термограммы (а) ТГА и (б) ДСК для исходного ХТЗ и продуктов ХТЗ-СК (атмосфера – аргон).

Включение структурных фрагментов СК в макроцепи ХТЗ отражается на термическом поведении производных, а именно, термостабильность образцов ХТЗ-СК_р уменьшается, в то время как для образцов ХТЗ-СК_{ins} процессы термической деструкции начинаются существенно выше в интервале 280–380°C (рис. 10а) по сравнению с исходным ХТЗ. Кривые ТГА для исходного ХТЗ и продуктов ХТЗ-СК_р имеют схожий вид (остаточная масса 45–48%). Образцы ХТЗ-СК_{ins} с высокой СЗ демонстрируют более сложное термическое поведение, а на соответствующих термограммах выделяются три участка, на которых деградация происходит с разной скоростью: от 275 до 360°C (медленно); от 360 до 410°C (быстро) и от 410 до 700°C (медленно). Остаточная масса составляет 35–42%. Описанные по кривым ТГА изменения хорошо коррелируют с данными ДСК (рис. 10б). Видно, что широкий экзотермический пик в температурном диапазоне 250–350°C, указывающий на интенсивное разложение ХТЗ, сдвигается в область более низких температур для образцов ХТЗ-СК_р, тогда как на кривых ДСК для производных ХТЗ-СК_{ins} данный пик сглаживается и смещается в область более высоких температур.

Повышение термической стабильности образцов ХТЗ-СК_{ins} по сравнению с немодифицированным полимером и ХТЗ-СК_р можно объяснить высокой СЗ аминогрупп полимера кислотными остатками в нерастворимых фракциях продуктов, что было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Подобные результаты были получены ранее для ацилированных производных ХТЗ, синтезированных при взаимо-

действии полисахарида с высшими жирными кислотами (стеариновая, олеиновая, линолевая, α-линоленовая кислоты) жидкофазным способом [45]. Как показано в работе [45], термическая стабильность полимера растет по мере увеличения СЗ (ацилирования) вследствие образования прочных и стабильных водородных связей между амидными группами. Предполагается, что определенный вклад в увеличение термической стабильности производных могут вносить и гидрофобные взаимодействия, интенсивность которых тем выше, чем выше СЗ. Снижение термической стабильности для производных с относительно низкой СЗ (ХТЗ-СК_р), вероятно, связано с менее плотной упаковкой макромолекулярных цепей за счет статистического распределения заместителей.

Динамическое светорассеяние. Известно, что полимерные цепи ХТЗ склонны к взаимодействию между собой посредством межмолекулярных водородных связей, а также гидрофобных и электростатических взаимодействий, что приводит к образованию агрегатов даже в разбавленных растворах [46, 47]. На рис. 11 и в табл. 4 приведены результаты исследования поведения немодифицированного ХТЗ и его ацилированных производных в разбавленном растворе уксусной кислоты методом ДСР.

Анализ методом ДСР подтвердил преобладание межмолекулярных липофильных взаимодействий в разбавленных растворах модифицированных образцов, о чем свидетельствуют увеличенные размеры агрегатов (594–760 нм) по сравнению с исходным ХТЗ (555 нм).

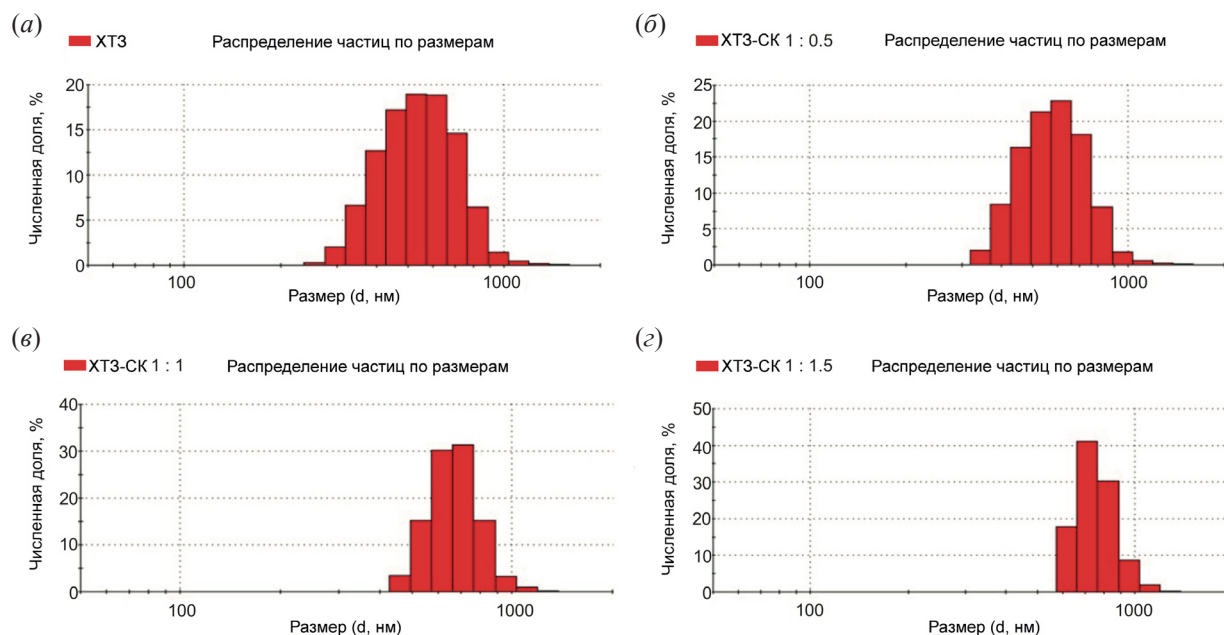


Рис. 11. Распределение макромолекулярных агрегатов по размерам в 0.2% растворе CH₃COOH: (а) – ХТЗ; (б) – ХТЗ-СК 1 : 0.5; (в) – ХТЗ-СК 1 : 1; (г) – ХТЗ-СК 1 : 1.5.

Таблица 4. Результаты ДСР

Образец	СЗ (по данным элементного анализа)	Средний размер агрегатов в 2% CH ₃ COOH, нм
ХТЗ	—	555
ХТЗ-СК 1 : 0.5 _p	0.08	594
ХТЗ-СК 1 : 1 _p	0.10	677
ХТЗ-СК 1 : 1.5 _p	0.14	760

Гидрофобные производные ХТЗ, способные к самоорганизации в водных средах, представляют интерес для различных областей применения. В области разработки систем доставки лекарственных веществ такие производные демонстрируют значительный потенциал, обусловленный их способностью формировать мицеллярные структуры с инкапсулированными гидрофобными терапевтическими агентами. Подобные производные перспективны и для разработки антимикробных материалов, проявляющих активность за счет взаимодействия с бактериальными мембранами. Дополнительные области применения включают

сорбцию нефтепродуктов и использование в пищевой промышленности в качестве биоразлагаемых стабилизаторов эмульсий [48].

Результаты механических испытаний. В табл. 5 приведены результаты исследования деформационно-прочностных свойств пленочных материалов на основе немодифицированного ХТЗ и его ацилированных производных ХТЗ-СК_p.

Обнаружено, что по мере увеличения СЗ происходит небольшое снижение прочности на разрыв и уменьшение разрывного удлинения (в 3 раза для образца ХТЗ-СК 1 : 1.5_p) при малом возрастании

Таблица 5. Результаты механических испытаний

Образец	Разрывное напряжение, МПа	Разрывное удлинение, %	Модуль упругости, МПа
ХТЗ	80 ± 1.4	12 ± 2.1	4066 ± 250
ХТЗ-СК 1 : 0.5 _p	77 ± 1.5	10 ± 1.4	4075 ± 280
ХТЗ-СК 1 : 1 _p	75 ± 1.3	7 ± 2.2	4099 ± 260
ХТЗ-СК 1 : 1.5 _p	71 ± 1.1	4 ± 1.2	4200 ± 220

модуля упругости относительно исходного ХТЗ. Полученные данные также свидетельствуют о наличии взаимодействия ХТЗ с СК в выбранных условиях проведения процесса синтеза. Снижение пластичности образцов с одновременным ростом модуля упругости подтверждают данные о взаимодействии липофильных заместителей в процессе формирования пленок.

Результаты микробиологических испытаний. *Aspergillus niger* – широко распространенный в природе нитчатый гриб из класса аскомицетов, способный вызывать оппортунистические инфекции у человека [49]. На рис. 12 представлена фотография чашки Петри с культурой *Aspergillus niger* и пленочными образцами на основе исходного ХТЗ и его ацилированных производных с различной СЗ после 120 ч инкубации.

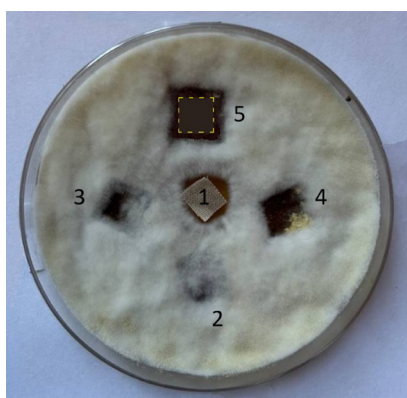


Рис. 12. Результаты микробиологических испытаний: 1 – контроль; 2 – исходный ХТЗ; 3 – ХТЗ-СК 1 : 0.5_p (СЗ = 0.08); 4 – ХТЗ-СК 1 : 1_p (СЗ = 0.10); 5 – ХТЗ-СК 1 : 1.5_p (СЗ = 0.14).

Установлено, что исходная СК обладает выраженной противогрибковой активностью – вокруг ткани, пропитанной 0.15% водным раствором кислоты, формируется зона ингибирования роста микроорганизмов (рис. 12, образец 1). Немодифицированный ХТЗ не проявляет активности (рис. 12, образец 2) – пленка покрывается слоем микроорганизмов. Пленочные материалы на основе модифицированных образцов показали усиление противогрибковой активности по мере роста СЗ (рис. 12, образцы 3–5). Зона ингибирования для пленки ХТЗ-СК 1 : 1.5_p (СЗ 0.14) составила 4–5 мм (границы пленки обозначены желтыми пунктирными линиями).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Хитин краба (влажность 4.3%, зольность 1.8%) приобретен у компании Xiamen

Fine Chemical Import & Export CO., LTD (Китай). Хитозан получали методом механохимического щелочного деацетилирования хитина (ИСПМ РАН, Россия) в соответствии с опубликованной методикой [29, 30]. Средневязкостная молекулярная масса и степень деацетилирования хитозана составляли 95 кДа и 90% соответственно.

Сорбиновая кислота квалификации “х.ч.” была приобретена у компании “ЛенРеактив” (Санкт-Петербург, Россия). Все остальные химические реагенты, использованные в работе, имели аналитическую чистоту и были коммерчески доступны.

Методы. Твердофазная модификация хитозана сорбиновой кислотой. Механохимическую обработку смесей ХТЗ/СК проводили в двухшнековом опытно-промышленном экструдере Berstorff ZE-40 (Германия). Шнеки экструдера оснащены специальными силовыми элементами, обеспечивающими высокую деформацию сдвига и интенсивное диспергирующее воздействие (рис. 13). Такая конструкция позволяет эффективно проводить механохимические превращения в условиях сдвиговых деформаций. Эффективность деформирования зависит от положения рабочих элементов, их количества и температурного профиля по зонам.

Основные технические характеристики экструдера Berstorff ZE-40: отношение длины цилиндра к диаметру 21 при диаметре шнеков 40 мм; производительность 10–30 кг/ч (для твердофазных процессов); рабочий температурный диапазон –5...+300°C; скорость вращения шнеков 10–500 об/мин.

Исходные смеси ХТЗ и СК (мольные соотношения 1 : 0.5, 1 : 1 и 1 : 1.5) вручную загружали в экструдер и подвергали механообработке при температуре 80°C и скорости вращения шнеков 60 об/мин (образцы ХТЗ-СК 1 : 0.5, ХТЗ-СК 1 : 1 и ХТЗ-СК 1 : 1.5, соответственно). Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 3–5 мин, число циклов обработки – 3. На выходе из экструдера получали смесь, состоящую из образовавшегося продукта и избытка кислоты.

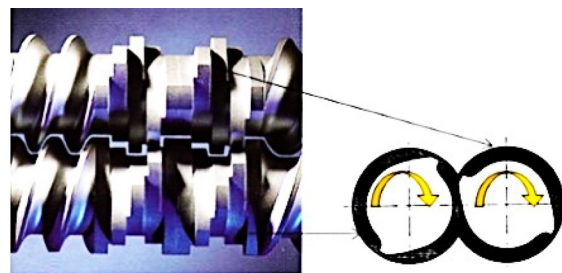


Рис. 13. Шнеки экструдера Berstorff ZE-40.

От избытка кислоты продукты реакции очищали экстракцией этанолом в аппарате Сокслета с последующим высушиванием в вакуумном шкафу в течение 48 ч (образцы с маркировкой “r”). Очищенные образцы растворяли в 2% растворе CH_3COOH , после чего нерастворимые фракции (образцы с маркировкой “ins”) отделяли центрифугированием при 9000 об/мин. Растворимые фракции осаждали 1 М раствором NaOH , затем подвергали диализу против дистиллированной воды (48 ч) для удаления низкомолекулярных примесей с последующей лиофилизацией (образцы с маркировкой “p”).

Элементный анализ. Содержание углерода, азота и водорода в полученных продуктах определяли с помощью анализатора органических элементов FLASH-2000 Organic Elemental Analyzer (Thermo Fisher Scientific, Лафборо, Великобритания). Степень замещения (СЗ) рассчитывали по данным элементного анализа на основе разницы молярных соотношений C/N между продуктом реакции и исходным полимером, отнесенной к числу атомов углерода в замещающей группе.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектроскопические исследования проводили на Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 (США). Спектры регистрировали при разрешении 4 см^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью приставки Gladi ATR (Pike Technologies, США), используя в качестве элемента внутреннего отражения алмаз ($n = 2.4$; угол падения излучения 45°). Результаты анализировали в виде спектров поглощения. Регистрацию и все дальнейшие манипуляции со спектрами проводили с помощью пакета программ Bruker Opus (version 7.0). Спектры всех исследованных образцов, содержащих ХТЗ, нормированы с использованием в качестве внутреннего стандарта составной полосы валентных колебаний C–O пираниозного цикла 1075 см^{-1} [31]. Интерпретация полос проведена в соответствии с данными работ [32–34].

Термические свойства. Калориметрические эффекты определяли с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (NETSCH, Германия). Измерения проводили в герметичных тиглях (Al_2O_3) при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $40\text{--}700^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона (скорость потока $30\text{ мл}/\text{мин}$). Масса анализируемых образцов составляла 6–9 мг. Взвешивание проводили с использованием встроенной системы термонравесов аналитического прибора.

Динамическое светорассеяние. Исследование методом динамического светорассеяния (ДСР) проводили для 0.2 мас.% растворов исходного ХТЗ и

растворимых фракций продуктов ХТЗ-СК в 2% CH_3COOH с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS analyzer (Malvern Instruments, Великобритания). Перед измерениями растворы фильтровали через нейлоновые шприцевые фильтры с диаметром пор 0.80 мкм (Carl Roth, Германия).

Получение пленок. Пленочные материалы на основе исходного ХТЗ и растворимых фракций продуктов ХТЗ-СК получали методом полива 1% растворов полимеров в 2% CH_3COOH на полистирольные чашки Петри диаметром 9 см. Формовочные растворы хранили в беспылевом шкафу при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Толщина полученных пленок составляла 100–110 мкм.

Механические свойства. Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине AGS-H (Shimadzu, Япония) при скорости растяжения $5\text{ мм}/\text{мин}$. Перед испытаниями пленочные образцы выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором сульфата аммония (относительная влажность 81%) при 25°C в течение 7 сут. Образцы испытывали в форме двусторонних лопаток с размерами рабочей части $30 \times 3\text{ мм}$ при толщине 100–110 мкм. Определяли следующие механические характеристики: разрывное напряжение, разрывное удлинение, модуль упругости, рассчитывая средние значения по результатам пяти измерений.

Микробиологические испытания. Микробиологические испытания проводили в соответствии с методическими указаниями “Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам” (МУК 4.2.1890-04, Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2004 г.). Стерильные чашки Петри заливали средой следующего состава: мясо-пептонный бульон – 100 мл; 3–4 Б сусло – 100 мл; агар – 3 г. Среду стерилизовали при 0.5 ати в течение 30 мин. Посев производили спорами гриба *Aspergillus niger* по поверхности среды. На чашках раскладывали пленочные образцы с размерами $(1.5 \times 1.5\text{ см})$ и помещали в термостат с установленной температурой 28°C . Через 120 ч оценивали размеры зон задержки роста микроорганизмов. В качестве контроля использовали ткань, пропитанную 0.15% раствором СК. Зоны ингибирования роста измеряли от середины каждой стороны квадратных пленок $(1.5 \times 1.5\text{ см})$ до границы зоны подавления роста гриба с использованием цифрового штангенциркуля с точностью $\pm 0.1\text{ мм}$. Для каждого образца проводили четыре измерения (по одному от каждой стороны) и вычисляли среднее значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическое ацилирование хитозана сорбиновой кислотой было успешно проведено в двухшнековом экструдере при одновременном воздействии на твердые реакционные смеси давления и сдвиговых напряжений. Синтезированные ацилированные производные хитозана характеризуются степенью замещения в диапазоне от 0.08 до 0.33.

Установлено, что увеличение содержания сорбиновой кислоты в исходной смеси существенно влияет на степень конверсии функциональных групп реагентов. Также показано, что производные со степенью замещения выше 0.2 утрачивают способность к растворению в водных средах. При этом полученные производные хитозана даже при относительно низкой степени замещения (0.14) проявляли выраженную противогрибковую активность в отношении *Aspergillus niger*, что указывает на их перспективность для применения в качестве пищевых консервантов.

В целом, введение ассоциативных групп в структуру нетоксичных, биосовместимых и биоразлагаемых природных полимеров (например, хитозана) существенно увеличивает потенциал их использования в различных областях, включая пищевую промышленность, фармацевтику, косметологию и медицину.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования образцов, полученных в данной работе методами инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Центр исследований полимеров" ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (номер проекта 25-23-00416).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит описания исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов исследования. Информированное согласие не требовалось.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы внесли равноценный вклад в написание статьи и дали одобрение на окончательный вариант рукописи.

ДОСТУПНОСТЬ ДАННЫХ

Данные, подтверждающие выводы настоящего исследования, можно получить у корреспондирующего автора по обоснованному запросу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo Y., Wang Q. // J. Food Process. Beverages. 2013. V. 1. P. 13.
2. Prasanthi N.L., Roy H., Jyothi N., Vajrapriya V.S. // Am. J. PharmTech Res. 2016. V. 6. P. 41–51.
3. Chandu T., Sharma C.P. // Artif. Cells Artif. Organs. 1990. V. 18. P. 1–24.
<https://doi.org/10.3109/10731199009117286>
4. Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A. // Molecules. 2020. V. 25. P. 3981.
<https://doi.org/10.3390/molecules25173981>
5. Cho Y.I., No H.K., Meyers S.P. // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 3839.
<https://doi.org/10.1021/jf971047f>
6. Rodríguez M. // Carbohydr. Polym. 2002. V. 48. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00258-2)
7. Kim J.-S., Kim Y. // Nutr. Res. Pract. 2007. V. 1. P. 273.
<https://doi.org/10.4162/nrp.2007.1.4.273>
8. Duan C., Meng X., Meng J., Khan M.I.H., Dai L., Khan A., Ni Y. // J. Bioresour. Bioprod. 2019. V. 4. P. 11.
<https://doi.org/10.21967/jbb.v4i1.189>
9. Yu D., Yu Z., Zhao W., Regenstein J.M., Xia W. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2022. V. 62. P. 3782–3797.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1869920>
10. Filippova O.E., Korchagina E.V. // Vysokomol. Soedin. Ser. A. 2012. V. 54. P. 552.
<https://doi.org/10.1134/S1990793118050020>
11. Runarsson O.V., Holappa J., Malainer C., Steinson H., Hjálmarsson M., Nevalainen T., Mässon M. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 1251.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.03.001>
12. Masson M., Holappa J., Hjálmarsson M., Runarsson Ö.V., Nevalainen T., Järvinen T. // Carbohydr. Polym. 2008. V. 74. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.010>
13. Zhong Z.M., Xing R.E., Liu S., Wang L., Cai S., Li P. // Carbohydr. Res. 2008. V. 343. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.11.024>
14. Jiang Z., Wang J., Xiang D., Zhang Z. // Foods. 2022. V. 11. P. 1360.
<https://doi.org/10.3390/foods11091360>
15. Feng Y., Xia W. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 83. P. 1169.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.026>
16. Zhao X.R. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 189–193. P. 1049.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.1049>
17. Feng Y.-W., Xia W.-S., Zhang W. // Food and Ferment. 2011. V. 37. P. 1–5.
18. Younes M., Aquilina G., Castle L., Engel K.H., Fowler P., Gundert-Remy U. // EFSA J. 2019. V. 17.
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019>

19. *Final Report on the Safety Assessment of Sorbic Acid and Potassium Sorbate* // J. Am. Coll. Toxicol. 1988. V. 7. P. 837–880.
<https://doi.org/10.3109/10915818809078711>
20. Thomas L.V., Delves-Broughton J. // *Encycl. Food Microbiol.* 2014. V. 2014. P. 102–107.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384730-0.00268-8>
21. Utkin B.N. // *NIITEKHIM.* 1970. P. 123.
22. Sofos J.N., Busta F.F. // *J. Food Prot.* 1981. V. 44. P. 614.
<https://doi.org/10.4315/0362-028x-44.8.614>
23. Pereira Batista A.F., dos Santos A.R., da Silva A.F., Trevisan D.A.C., Ribeiro L.H., Campanerut-Sá P.A.Z., Mikcha J.M.G. // *LWT.* 2019. V. 100. P. 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.006>
24. Silva M., Lidon F.C. // *Emirates J. Food Agric.* 2016. V. 26. P. 366.
<https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-04-351>
25. Sofos J.N., Busta F.F. // *Antimicrobials in Foods.* 2005. P. 49.
26. Wang Q., Wang J., Ding W., Zhang D., Reed K., Zhang B. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 120. P. 28–33.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.034>
27. Wang Q., Peng Y., Chai L., Ding W. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. V. 236. P. 1031–1040.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.220>
28. Hu S., Yu J., Wang Z., Li L., Du Y., Wang L., Liu Y. // *J. Food Sci.* 2017. V. 82. P. 1451.
<https://doi.org/10.1111/1750-3841.13731>
29. Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 70. P. 927.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981031\)70:5<927::AID-APP13>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981031)70:5<927::AID-APP13>3.0.CO;2-Q)
30. Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. // *Focus on Chitosan Res.* 2011. P. 223.
31. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argüelles-Monal W., Desbrières J., Rinaudo M. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 3569.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)
32. Akopova T.A., Demina T.S., Khavpachev M.A., Popyrina T.N., Grachev A.V., Ivanov P.L., Zelenetskii A.N. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 2807.
<https://doi.org/10.3390/polym13162807>
33. Duarte M.L., Ferreira M.C., Marvao M.R., Rocha J. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2002. V. 31. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(02\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(02)00039-9)
34. Bellamy L.J. // *The Infrared Spectra of Complex Molecules.* 1964.
35. El-Nemr K.F., Mohamed R.M. // *J. Macromol. Sci. Part A.* 2017. V. 54. P. 711.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1322469>
36. Malykhina N.V., Olshannikova S.S., Holyavka M.G., Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Artyukhov V.G., Fadzullin D.A., Zuev Y.F. // *Bioorg. Khim.* 2023. V. 49. P. 93.
<https://doi.org/10.31857/S0132342322060173>
37. Rogovina S.Z., Vikhoreva G.A., Akopova T.A., Gorbacheva I.N., Zelenetskii S.I. // *Vysokomol. Soedin. Ser. A.* 1997. V. 39. P. 941.
38. Fomina V.I., Solonina N.A., Shipovskaya A.B. // *Izv. Saratov Univ. Chem. Biol. Ecol.* 2019. V. 19. P. 22.
39. Mogilevskaya E.L., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2006. V. 48. P. 116.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X06020039>
40. De Jesus J.H.F., Szilágyi I.M., Regdon G., Cavaleiro E.T.G. // *Food Chem.* 2021. V. 337. P. 127770.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127770>
41. Reda S.Y. // *Cienc. Tecnol. Aliment.* 2011. V. 31. P. 475.
<https://doi.org/10.1590/s0101-20612011000200030>
42. Fang J., Zhang M., Zhu P., Ouyang J., Gong J., Chen W., Xu F. // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 85. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.02.004>
43. Hong P.-Z., Li S.-D., Ou C.-Y., Li C.P., Yang L., Zhang C.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. P. 547.
<https://doi.org/10.1002/app.25920>
44. Arora S., Lal S., Sharma C., Aneja K.R. // *Der Chem. Sin.* 2011. V. 2. P. 75.
45. Niemczyk A., Kmiecik A., El Fray M., Piegat A. // *Prog. Chem. Appl. Chitin Deriv.* 2016. V. 21. P. 165.
<https://doi.org/10.15259/PCACD.21.18>
46. Dzherayan T.G., Vanifatova N.G., Burmistrov A.A., Lazareva E.V., Rudnev A.V. // *J. Anal. Chem.* 2017. V. 72. P. 309.
<https://doi.org/10.1134/s1061934817030042>
47. Wu C., Zhou S., Wang W. // *Biopolymers.* 1995. V. 35. P. 385.
<https://doi.org/10.1002/bip.360350406>
48. Popyrina T.N., Minaeva E.D., Emelyanov K.V., Iliina E.B., Akopova T.A., Minaev N.V., Demina T.S. // *Polym Eng Sci.* 2024. V. 318. P. 145022.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.145022>
49. Aladdin A., Dib J.R., Malek R.A., El Enshasy H.A. // *Sustainable Technologies for the Management of Agricultural Wastes.* Springer: Singapore, 2017. P. 71–86.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-5062-6_6

Solid-State Modification of Chitosan by Sorbic Acid

M. A. Khavpachev^{*, **, #}, I. V. Shelomentsev^{*, **}, P. L. Ivanov^{*, **}, T. A. Akopova^{},
V. V. Potselev^{*, **}, G. P. Goncharuk^{**}, I. O. Kuchkina^{**}, M. Z. Bekanova^{***},
T. A. Cherdyntseva^{***}, and A. N. Zelenetskii^{**}**

[#] E-mail: mukhamed_hav@ispm.ru

^{*} L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,
ul. R. Luxembourg 70, Donetsk, 283048 Russia

^{**} N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

^{***} Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119991 Russia

Solid-state synthesis of an *N*-acylated chitosan derivative was carried out via the interaction of the polysaccharide with sorbic acid in a twin-screw extruder under pressure and shear stress. It was found that at a temperature of 80°C, varying the molar ratio of chitosan to sorbic acid (1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5) makes it possible to obtain derivatives with a degree of substitution of 0.08–0.33 (according to elemental analysis data). Infrared spectroscopy showed that the solid-state reaction proceeds via a mixed mechanism and involves the attachment of the acid or its residues to the amino groups of the polymer through ionic and covalent (amide) bonds. The behavior of the modified samples in dilute acetic acid solution, as well as their thermophysical and mechanical properties, were studied. The antifungal activity of the acylated chitosan derivatives against *Aspergillus niger* – a pathogen that causes food spoilage and opportunistic diseases in humans – was demonstrated.

Keywords: *chitosan, sorbic acid, mechanochemistry, polymer-analogous reactions, acylated chitosan derivatives*