

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА
В L- И D- АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЕ
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 412 группы
направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Левиной Наталии Сергеевны

Научный руководитель

Зав. кафедрой, д.х.н., доцент _____ А.Б. Шиповская

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент _____ А.Б. Шиповская

Саратов 2017

Актуальность работы. Актуальность данной темы обусловлена тем, что хитозан – уникальный природный полимер. Он имеет в своем составе первичную аминогруппу, что дает возможность создания на его основе большого количества производных. Хитозан не вызывает иммунной реакции организма. Именно его использование может способствовать созданию биосовместимых материалов с оптимальным соотношением цены и качества, а изучение его гидродинамических параметров имеет большое значение для решения практических задач при получении и синтезировании новых форм препаратов.

За последние годы опубликовано множество статей, в которых исследуются свойства композиций на основе хитозана. Наиболее важными сферами использования таких материалов являются: медицина – использование гидрогелей на основе хитозана при лечении пародонтоза и кариеса, пленок для заживления ран и ожогов, производство искусственного кожного покрова, хирургических нитей, пищевая промышленность – в качестве сорбента, иммуномодулятора, стабилизатора, эмульгатора, ингибитора пепсина, сельское хозяйство – использование как натуральное средство для обработки семян и усиления роста растений, а так же косметология и биотехнология.

Основными растворителями хитозана являются водные растворы кислот различной природы, как правило – это соляная, уксусная, янтарная, молочная кислоты, уксусная с добавлением соли (NaCl) и ацетатный буфер. Вследствие малой изученности растворов хитозана в аскорбиновой кислоте биологически активную аскорбиновую кислоту как растворитель практически не используют. Аскорбиновая кислота (АК) – самая известная среди витаминов (витамин С), является не только безопасной для организма человека, но и жизненно необходимой. Биологически активна только *L*-АК, имеет природное происхождение, встречается во фруктах, ягодах и овощах. *D*-АК в природе не встречаются и получена синтетическим путем. Однако у солей хитозана с *D* – аскорбиновой кислотой в составе гелеобразных композиций активность проявляется больше, чем с *L* – формой кислоты.

Цель работы – Изучение и сравнительный анализ гидродинамических свойств макромолекул хитозана в растворах *L*- и *D*-аскорбиновой кислоты .

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- измерение предельного числа вязкости для водных растворов ХТЗ в растворах *L*- и *D*-АК различной концентрации при 25°C методом капиллярной вискозиметрии;
- расчет констант Хаггинса (K_x), концентраций перекрывания макромолекулярных клубков;
- измерение предельного числа вязкости для водных растворов ХТЗ в растворах 0.6% *L*- и *D*-АК с добавлением низкомолекулярного электролита различной концентрации при 25°C методом капиллярной вискозиметрии;
- определение $[\eta]_\infty$ путем экстраполяции графической зависимости на бесконечно большую ионную силу среды;
- сравнение гидродинамических свойств растворов хитозана в растворах *L*-АК и *D*-АК.

Практическая значимость работы.

Проведен сравнительный анализ гидродинамических свойств макромолекул хитозана в растворах *L*- и *D*-аскорбиновой кислоты.

На защиту выносятся:

- результаты оценки определения предельного числа вязкости водных растворов ХТЗ в *L*- и *D*-АК;
- результаты оценки измерения числа вязкости водных растворов ХТЗ в растворах *L*- и *D*-АК с добавлением низкомолекулярного электролита;
- результаты оценки определения числа вязкости растворов ХТЗ в *L*- и *D*-АК при бесконечно большой ионной силе;
- результаты расчета концентраций перекрывания макромолекулярных клубков;

Объем и структура бакалаврской работы.

Работа состоит из введения, 3 глав (1 глава – обзор литературы по теме исследования, 2 глава – экспериментальная часть с характеристикой объектов и

методами исследования, 3 глава – обсуждение полученных результатов), выводов, описания техники безопасности, списка литературы из 54 источника и приложений. Работа изложена на 64 стр., включает 41 рисунка и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы бакалаврской работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** представлен обзор научных работ, статей и патентов, посвящённых получению, применению, растворимости полисахарида хитозана, исследованию его свойств и взаимодействия с растворителем – аскорбиновой кислотой. Обоснована постановка цели и задач исследования.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования были выбраны:

– хитозан промышленного производства (ЗАО «Биопрогресс», Щелково, МО) со средневязкостной молекулярной массой $\bar{M}_\eta = 200$ кДа и степенью деацелирования (СД) 82 мольн.% (ХТЗ-200).

– стандартный растворитель – ацетатный буфер (АцБ) состава 0.33 М уксусной кислоты (УК) и 0.2 М ацетата натрия. Ацетатный буферный раствор с рН 4.4 готовили смешиванием 9.9 мл «ледяной» УК (производство ЗАО «База №1 Химреактивов») и 13.6 г натрия ацетата (производство ЗАО «База №1 Химреактивов»), затем доводили водой до объема 500 мл.

– водные растворы оптических изомеров аскорбиновой кислоты *D*-АК (производства ЗАО «База №1 Химреактивов», М) и *L*-АК (производства ОсОО "GlenmeryBiotechnologies - FEZ "Bishkek") в диапазоне концентраций кислоты $c_{AK} = 0.5 - 10.0\%$.

– сильный электролит NaCl х.ч. (производство ЗАО «База №1 Химреактивов»), для подавления полиэлектролитного эффекта (повышения ионной силы среды).

– дистиллированную воду.

Для приготовления раствора аскорбата хитозана навески порошкообразного ХТЗ-200 и кристаллического АК растворяли в необходимом количестве дистиллированной воды при перемешивании с помощью магнитной

мешалки в течение 1 ч при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Выдерживали раствор до полного растворения полимера в течение 1 сут в отсутствие естественного освещения при комнатной температуре. Непосредственно перед измерением растворы фильтровали через фильтр Шотта № 160.

Для приготовления растворителя навеску кислоты растворяли в дистиллированной воде, фильтровали непосредственно перед измерением через фильтр Шотта № 160.

Методы исследования: вискозиметрия (вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0.54 мм), рефрактометрия (рефрактометр MettlerToledo RM40), потенциометрия (рН-метр MettlerToledoFiveEasyFE20).

В **третьей главе** приводится обсуждение результатов, полученных при изучении и сравнительном анализе гидродинамических свойств макромолекул хитозана в растворах *L*- и *D*-аскорбиновой кислоты.

На первом этапе были определены концентрационные зависимости числа вязкости для растворов ХТЗ-200 в *L*- и *D*-АК различной концентрации при 25°C . Почти для всех систем ХТЗ-200 – *D*-АК зависимости числа вязкости от концентрации имеют прямолинейный характер, следовательно, размеры макромолекул ХТЗ не изменяются в процессе разбавления раствора хитозана. Однако, кривая при концентрации кислоты 0,6% имеет ярко выраженный полиэлектролитный эффект. В системах ХТЗ-200 + *L*-АК различной концентрации полиэлектролитный эффект выражен более сильно. Экстраполируя полученные концентрационные зависимости систем на бесконечно разбавленные растворы ХТЗ, были определены числа вязкости и рассчитаны константы Хаггинса для систем ХТЗ-200 + *D*-АК (K_X). Для систем, в которых проявляется полиэлектролитный эффект, учитывая электростатическое взаимодействие полииона с простыми ионами, проводим построение зависимости обратной величины числа вязкости от корня концентрации (в координатах Фуосса). При увеличении концентрации *D*-АК предельное число вязкости растворов ХТЗ снижается, при этом наклон прямых и K_X увеличивается, что свидетельствует об ухудшении термодинамического качества растворителя, т.е. с увеличением ионной силы растворителя макромолекулярные клубки ХТЗ «поджимаются». В системе ХТЗ – *L*-АК

аналогично происходит снижение предельного числа вязкости (определенного при построении в координатах Фуосса), но при этом присутствует полиэлектролитный эффект, и мы можем предполагать что макромолекулы ХТЗ находятся в более развернутом состоянии.

Так же была определена концентрационная зависимость предельного числа вязкости для растворов ХТЗ-200 в *L*-АК и *D*-АК различной концентрации. Оказалось что в диапазоне $C_{AK} = 0,6 - 6,0\%$ в системе ХТЗ-200 + *L*-АК предельное число вязкости выше, чем для системы ХТЗ-200 + *D*-АК.

Для исследуемых систем ХТЗ-200 + *D*-АК и ХТЗ-200 + *L*-АК были определены концентрации перекрывания макромолекулярных клубков C^* при которой изолированные макромолекулярные цепи начинают перекрываться, различными способами. Рассчитанные концентрации кроссовера по первому и третьему способам имеют близкие значения, находящиеся в интервале от 0.05 до 0.09 г/дл при использовании в качестве растворителя водных растворов АК и 0.155 ± 0.005 г/дл – для АцБ. Однако, эти способы справедливы для расчета концентрации кроссовера незаряженного полимера. Поэтому правильным расчетом можно считать второй способ, поскольку в расчете ионной силы растворителя не учитывали собственную концентрацию ионов ХТЗ.

На втором этапе для подавления ПЭ в качестве низкомолекулярного электролита в раствор хитозана добавляли соль NaCl, что приводило к более сложному поведению макромолекул ХТЗ в растворе. С добавлением соли, с повышением ионной силы среды, при концентрации $C_{NaCl} = 0.06$ М происходит снижение числа вязкости для систем 0.01 мас.% ХТЗ в 0.6% *D*- (*L*-) АК в 2 раза, что свидетельствует об уменьшении размеров клубков поликатиона. При концентрации C_{NaCl} свыше 0.06 М/л число вязкости остается постоянным и размер макромолекулярного клубка не изменяется

На основании проведенных исследований, сравнивая числа вязкости в системах ХТЗ – *D*- (*L*-) АК с низкомолекулярным электролитом в растворе с *D*- АК размер макромолекулярных клубков выше, чем в растворе с *L*- АК, в системах ХТЗ – *D*- (*L*-) АК без низкомолекулярного электролита наоборот размер макромолекулярных клубков немного выше в растворе с *L*- АК.

Выводы

1. Методом вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства макромолекул ХТЗ в водных растворах *L*- и *D*-АК без и с добавкой низкомолекулярной соли (NaCl). Установлено, что ХТЗ в *L*-АК в диапазоне концентраций 0.6–9.0% проявляет полиэлектролитный эффект (ПЭ), в *D*-АК при $C_{AK} > 1\%$ происходит частичное подавление ПЭ. Введение NaCl в раствор ХТЗ в *L*- и *D*-АК подавляет ПЭ. Построена зависимость числа вязкости от концентрации NaCl.

2. Определено предельное число вязкости исследуемых систем. В диапазоне $C_{AK}=0.6–6.0\%$ предельное число вязкости выше для растворов ХТЗ в *L*-АК. При $C_{AK} = 9.0\%$ значения предельного числа вязкости растворов ХТЗ в *L*- и *D*-АК близки.

3. Рассчитана концентрация перекрывания макромолекулярных клубков с учетом характеристик индивидуальных макромолекул, растворителя и ионной силы среды.

Список публикаций по теме исследования

- Ткач Н.С., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б., Гидродинамические свойства хитозана в *D*-аскорбиновой кислоте., Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Изд-во «Саратовский источник». 2016, №11, С. 97-100.