

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»

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА
В РАСТВОРАХ ФАРМАКОПЕЙНЫХ КИСЛОТ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистрантки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 – «Химия»

Институт химии

Пискуровой Виктории Сергеевны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Шмаков С.Л.

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Шиповская А.Б.

инициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

В последнее время хитозан набирает все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Хитозан применяется как средство, способствующее снижению веса, благодаря способности связываться с молекулами жира в организме человека. Кроме этого, для хитозана характерны мукоадгезивные свойства (способность к прилипанию к слизистым оболочкам) Эти свойства хитозана активно используются для создания лекарственных форм, поступающих в организм через слизистые оболочки. Благодаря своей катионной природе, хитозан способен образовывать нерастворимые полиэлектролитные комплексы с анионными полимерами. Эта способность используется в технологиях капсулирования. Кроме этого, становится **актуальным** исследование корреляции электрохимических и вязкостных свойств растворов хитозана в тех или иных кислотах, которые определяют возможность электроформования.

Целью исследования являлось изучение электрохимических и вязкостных свойств растворов хитозана в фармакопейных кислотах (D-аскорбиновая, D-молочная, гликолевая), а также получение плёнок на основе вышеперечисленных растворов.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

- Измерение удельной электропроводности и вязкости растворов хитозана в воде и в водных растворах названных фармакопейных кислот, при различных концентрациях компонентов и средних молекулярных массах полимера.
- Получение плёнок на основе хитозана из растворов в фармакопейных кислотах. Изучение их физико-механических свойств.

Научная новизна:

- изучение электрохимических свойств хитозана в растворах фармакопейных кислот (гликолевая, D-аскорбиновая, D-молочная).

- исследование влияния вязкости исследуемых растворов на их электрохимические свойства.

Практическая значимость: результаты, полученные в работе, могут быть использованы для подбора оптимального состава формовочного раствора для электропрядения.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования электропроводности водорастворимого (низкомолекулярного гидрохлорированного с молекулярной массой 38 кДа) хитозана в воде и водных растворах кислот (гликолевая, D-аскорбиновая D-молочная).
- Результаты исследования электропроводности кислоторастворимого хитозана с молекулярной массой 87 и 200 кДа в водных растворах кислот (гликолевая, D-аскорбиновая D-молочная).
- Результаты оценки влияния абсолютной вязкости раствора на его электропроводность методом капиллярной вискозиметрии для водо- и кислоторастворимых растворов хитозана.
- Экспериментальная оценка возможности формирования плёночных материалов на основе исследуемых растворов.

Объем и структура магистерской работы

Магистерская работа состоит из введения, 3 глав (1 глава - обзор литературы по теме исследования, 2 глава - характеристика объектов и методов исследования, 3 глава - обсуждение полученных результатов), выводов, техники безопасности и списка литературы из 41 наименований. Работа изложена на 63 стр., включает 27 рисунков и 9 таблиц, список литературы из 41 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель, задачи исследования, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** представлен обзор научных работ и патентов, посвящённых исследованию электрохимических и вязкостных свойств растворов хитозана в воде и фармакопейных кислотах, а также влиянию вязкости раствора на его электрохимические свойства. Обоснована постановка задачи исследования.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и методов исследований. В качестве объектов исследования использовали растворы, плёнки. Для получения растворов использовали:

- Хитозан низкомолекулярный гидрохлорид со средневязкостной молекулярной массой 38кДа, хитозан с молекулярной массой 87 и 200 кДа, степенью деацетилирования 0,8, 0,84 и 0,82, промышленные образцы производства «Биопрогресс».
- D-аскорбиновая кислота, производство ЗАО «Вектон»,
- D- молочная кислота с концентрацией 80% , производство ЗАО «Вектон»
- Гликолевая кислота с концентрацией 57 %, производство ЗАО «Вектон»
- Соляная кислота
- Дистиллированная вода

Выбор концентраций растворов полимера обусловлен их физико-химическими свойствами. Электропроводность хитозана с концентрацией растворов свыше 0,1 г/дл не может быть измерена достоверно, вследствие увеличения вязкости раствора.

Растворы кислот готовили следующим образом: в колбу наливали половину расчётного объёма дистиллированной воды, засыпали /приливали расчетное количество кислоты, тщательно перемешивали, приливали оставшееся количество дистиллированной воды, перемешивали, закрывали притёртой пробкой до момента использования.

Растворы полимеров готовили по единой методике: в мерную колбу наливали половину расчётного объёма растворителя, засыпали порошок полимера при перемешивании стеклянной палочкой , после чего наливали

оставшийся объём растворителя. Полученную взвесь перемешивали до полного растворения, после чего оставляли на сутки для установления равновесия.

Для измерения электропроводности использовали растворы хитозана разной молекулярной массы, растворённого в водных растворах фармакопейных кислот. Колбы, предназначенные для измерения, плотно закрывали пробками, помещали в тёмное место. Растворы выдерживали при $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для приготовления плёнки готовый раствор переносили на инертную пластиковую подложку (чашка Петри) и испаряли растворитель в течение 2–3 суток. Полноту испарения растворителя фиксировали визуально по лёгкому откреплению готовой плёнки от подложки.

Методы исследования: электрохимия (УЛК «Химия», частота 50 Гц), вискозиметрия (вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0.62 мм), физико-механический анализ (разрывная машина Tinius Olsen H1KS).

В **третьей главе** приводятся и обсуждаются результаты, полученные при изучении электрохимических и вязкостных свойств растворов хитозана, а также плёнок на их основе.

На первом этапе исследованы кондуктометрические свойства растворов хитозана, растворённого в воде и водных растворах фармакопейных кислот (гликолевая, D-аскорбиновая D-молочная). Концентрация растворов варьировалась в пределах 0,02–0,1 г/дл. При исследовании водорастворимого образца зависимость электропроводности раствора от концентрации показала, что с увеличением концентрации растёт и удельная электропроводность раствора. Кривые имеют линейный характер, с отклонением вверх. Это говорит о том, что в данном растворе подвижность макромолекул достаточно велика. Поскольку макромолекулы подвижны, то и высока вероятность протонирования их аминогрупп и, соответственно, увеличение значения удельной электропроводности к на всём интервале. Далее

исследовали кислоторастворимые образцы хитозана (87 и 200 кДа). Удельная электропроводность после начального роста стабилизируется. Была выявлена зависимость удельной электропроводности от pH исходного раствора кислоты. pH водного раствора D-аскорбиновой кислоты принимает значение 5,4; D-молочной - 3,1; гликолевой - 2,3. Чем меньше pH (выше начальная концентрация анионов), тем выше значение электропроводности. В силу стабилизации электропроводности растворов, можно заключить, что повышение концентрации анионов кислоты за счёт протонирования аминогрупп хитозана в концентрационном интервале 0,02–0,1 г/дл начинает компенсироваться ростом вязкости раствора.

Для более наглядного истолкования вышеописанных зависимостей было проведено математическое моделирование кислотно-основных равновесий в кислых растворах хитозана в первом приближении, без учёта коэффициента активности. Моделирование производили при помощи программы «Maxima». По мере увеличения концентрации полимера растёт равновесная концентрация анионов кислоты (кривые имеют линейный характер). При данных концентрациях полимера и кислоты в мольном исчислении кислота преобладает (доминирует), поэтому протонизацию аминогрупп хитозана можно считать практически полной. Рост удельной электропроводности отстаёт от роста концентрации анионов кислоты, что может быть связано с влиянием всё увеличивающейся вязкости, а также с уменьшением коэффициентов активности.

Следующим этапом было изучение вязкости исследуемых растворов. Полимерные растворы имели тот же состав, что и при исследовании электрохимических свойств. Сначала также исследовали вязкостные свойства растворов водорастворимого хитозана (низкомолекулярного) в воде и водных растворах кислот. Исходя из относительной вязкости был выполнен пересчёт в абсолютную, что способствовало наиболее полной оценке влияния вязкости на электрохимические свойства растворов. Кривые имеют

линейный характер, с некоторым отклонением вверх. С увеличением концентрации раствора увеличивается и его вязкость. Кроме этого, наблюдается корреляция абсолютной вязкости с константой диссоциации кислоты: $1.32 \cdot 10^{-4}$, $1.38 \cdot 10^{-4}$ и $7.94 \cdot 10^{-5}$ для гликолевой, молочной и аскорбиновой кислоты соответственно. Результат зависит от полноты диссоциации кислот (чем сильнее кислота, тем полнее происходит процесс её диссоциации и протонирования макромолекулы, который ведёт к увеличению вязкости раствора). Растворы хитозана на основе аскорбиновой кислоты, как самого сильного электролита в ряду, дают более высокие значения вязкости, чем растворы в других кислотах и воде. При исследовании водных растворов кислоторастворимого хитозана наблюдается похожая зависимость. На следующем этапе также был проведён математический анализ влияния вязкости на электропроводность растворов. Вязкость растворов связана с предельной мольной электропроводностью по правилу Вальдена. В первом приближении можно считать, что удельная электропроводность обратно пропорциональна вязкости. Сравнивая рост удельной электропроводности с ростом концентрации анионов кислот и ростом вязкости, можно сделать вывод о том, что вязкость оказывает сильный эффект на электропроводность.

Завершающим этапом было изготовление плёнок из исследуемых кислых растворов хитозана. Плёнки отливались на основе водно-кислых растворов хитозана в фармакопейных кислотах. Молекулярная масса хитозана варьировалась и принимала значения 38, 87 и 200 кДа, концентрация водных растворов кислот (D-аскорбиновой, D-молочной, гликолевой) принимала значение 1мас. %. Концентрация хитозана в формовочных растворах изменялось в интервале 0,02–0,1 г/дл. Мольное соотношение веществ составляло 1:1,5 в молочной кислоте и 1:1,3 в гликолевой. Были предприняты попытки получения плёнок, исходя из данных растворов, но в силу недостаточного количества хитозана для приготовления плёнок концентрацию растворов увеличивали, сохраняя при этом мольное соотношение веществ в растворе. Исходя из

результатов эксперимента, образец хитозана с молекулярной массой 38 кДа оказался непригодным для получения плёнок, видимо, в связи с низкой молекулярной массой. В случае с остальными образцами плёнки получились удовлетворительного качества. Оптимальное количество хитозана, используемое для приготовления формовочного раствора – 0,5 г/дл. Исследование механических свойств показало, что природа кислоты оказывает влияние на механические свойства плёнок. Чем больше молекулярная масса кислоты, тем меньше эластичность плёнок, но больше напряжение при разрыве. Образцы плёнок хитозана с молекулярной массой 200 кДа становятся более хрупкими, а эластичность поддерживается только за счёт большей длины макромолекулы.

Выводы

1. Электропроводность растворов хитозана обусловлена, в большей мере, концентрацией и подвижностью анионов используемых фармакопейных кислот, а подвижность - вязкостью, которая определяется состоянием макромолекулярных клубков.

2. Увеличение размера молекулы кислоты-растворителя увеличивает прочность плёнки, но уменьшает её эластичность, однако с увеличением молекулярной массы полимера эластичность поддерживается за счёт большей длины макромолекулы.

3. Растворы хитозана в исследованных кислотах по совокупности их электрохимических и вязкостных свойств следует считать пригодными для процесса электроформования плёнок для верочных медико-биологических применений.

Список публикаций по теме исследования

1. Пискурова В.С., Шмаков С.Л. Электропроводность водно-кислых растворов хитозана в среде фармакопейных органических кислот.//Естественные и математические науки: Сб. науч. трудов III научно-практической конференции в г. Красноярск. Изд-во: ИЦРОН. Н.2016.С. 54-58.
2. Пискурова В.С., Шмаков С.Л. Вязкость водно-кислых растворов хитозана в среде фармакопейных органических кислот.//Актуальные вопросы современных математических и естественных наук: Сб. науч. трудов IV научно-практической конференции в г. Екатеринбург. Изд-во: ИЦРОН. М.2017.С. 14-17.