

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»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА В РАСТВОРЕ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Сбитневой Софии Вячеславовны

Научный руководитель

Зав. кафедрой полимеров
на базе ООО «АКРИПОЛ»,
д.х.н., доцент:

Шиповская А.Б.

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент:

Шиповская А.Б.

Саратов 2018 год

Введение

Актуальность работы. Хитозан (поли-2-амино-2-дезоксид-(1, 4)- β -D-глюкан) – деацетилированное производное природного полисахарида хитина, растворяется в воде только в том случае, если большинство его аминогрупп протонированы, что возможно только в кислой среде при $pH < 6$ [1]. Для хитозана с молекулярной массой более 20-30 кДа вода является термодинамически плохим растворителем. Это обусловлено сильным притяжением звеньев макромолекул за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий. При этом немаловажную роль может играть жесткость хитозана, способствующая взаимной ориентации макроцепей. Протонированные аминогруппы хитозана проявляют свойства слабых оснований [2] и обуславливают поведение данного полимера в растворе как полиэлектролита. Другое характерное свойство хитозана – способность его функциональных групп к образованию внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей [3]. В результате макромолекулы хитозана в растворе демонстрируют весьма сложное поведение

В настоящее время перечень кислот, пригодных для приготовления растворов хитозана, достаточно широк, но на практике наиболее часто используются водные растворы уксусной, реже муравьиной и соляной кислот разной концентрации. Растворы хитозана, полученные с использованием других кислот, в частности аспарагиновой кислоты, гораздо менее изучены [4]. Тем не менее, они представляют интерес при использовании хитозана как носителя лекарственных веществ, а также для получения различных функциональных материалов: пленок, гидрогелей, микрокапсул, волокон, ранозаживляющих препаратов и средств доставки генного материала.

Цель данной работы – исследование физико-химических свойств водных растворов и порошков аспарагината хитозана, полученных по реакции солеобразования хитозана с *L*-аспарагиновой кислотой. Для достижения вышеуказанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- исследование водных растворов *L*-аспарагиновой кислоты;

- изучение физико-химических свойств растворов аспарагината хитозана;
- выделение из растворов порошкообразных образцов, методом полива на стеклянные подложки, сушки и измельчения (солевые формы ХТЗ);
- исследование структуры порошков, установление элементного анализа, функционального состава (ИК-спектроскопия) полученных полисолей аспарагината хитозана;
- изучения электрохимических ($\alpha_{уд}$, pH) и вязкостных ($\eta_{отн}$) свойств водных растворов аспарагината хитозана во времени.

В качестве **объектов** исследования использовали водные растворы полисоли, полученной по реакции солеобразования хитозана с *L*-аспарагиновой кислотой, и твердофазные порошки полисолей, выделенные из соответствующих растворов. Полисоль аспарагината хитозана синтезировали по реакции солеобразования ХТЗ с *L*-аспарагиновой кислотой в водной среде.

В качестве исходных материалов использовали порошкообразный образец ХТЗ с молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково) и *L*-аспарагиновую кислоту аналитической степени чистоты производства ЗАО «Биоамид» (г.Саратов).

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка используемых источников, включающего 56 наименований. Работа изложена на 52 листах машинописного текста, содержит 14 рисунков и 5 таблиц.

Основное содержание работы

1. Физико-химические свойства водных растворов *L*-аспарагиновой кислоты

Изучение взаимодействия *L*-аспарагиновой кислоты и хитозана невозможно без информации о поведении в растворах каждого из этих

компонентов. Поэтому в работе исследованы свойства индивидуальных водных растворов *L*-аспарагиновой кислоты.

При 298 К в области разбавленных водных растворов аспарагиновой кислоты поверхностное натяжение снижается, но при дальнейшем увеличении концентрации кислоты резко возрастает и в более концентрированных растворах имеет наибольшую величину.

Существует узкий диапазон концентраций аспарагиновой кислоты в котором она обладает поверхностной активностью. В более концентрированных растворах молекулы аспарагиновой кислоты имеют замкнутую конфигурацию, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями. Замкнутая конфигурация молекулы аспарагиновой кислоты нестабильна и при повышении температуры разрушаются, и система вновь становится поверхностно-активной.

Примерно до концентрации аспарагиновой кислоты 0.10% наблюдаются практически линейные рост показателя преломления и электропроводности и убыль *pH*. При повышении концентрации для зависимостей показателя преломления, электропроводности и степени диссоциации наблюдается изменение угла наклона зависимостей при сохранении их линейности.

2. Физико-химические свойства водных растворов аспарагината хитозана

Смешение порошков хитозана (> 4%) и аспарагиновой кислоты (> 3%) с водой приводит к интенсификации растворения обоих компонентов, каждый из которых по отдельности в воде мало растворим. Нагревание заметно ускоряет процесс растворения, но не является обязательным. Для приготовления гомогенного раствора хитозана в воде в присутствии аспарагиновой кислоты необходимо соблюдение эквимольного соотношения между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами кислоты.

В процессе растворения хитозана в водном растворе аспарагиновой кислоты происходит протонирование его аминогрупп, приводящее к образованию полисоли – аспарагината хитозана.

Анализ удельной электропроводности показал, что в области концентраций полимера в растворе $C_{\text{ХТЗ}} = 0.04\text{--}0.6\%$ значения удельной электропроводности в системе ниже, чем $\alpha_{\text{уд}}$ раствора аспарагиновой кислоты. При дальнейшем повышении концентрации за счет увеличения плотности раствора удельная электропроводность возрастает.

При исследовании вязкости разбавленных растворов аспарагината хитозана было обнаружено, что макромолекулы хитозана проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом, так как присутствие аспарагиновой кислоты вызывает некоторое экранирование заряда полииона.

Повышение ионной силы среды (I , M) добавлением низкомолекулярной соли приводит к подавлению полиэлектролитного эффекта. Исследованы концентрационные зависимости числа вязкости водно-солевых растворов хитозана при разных температурах. Установлено, что размеры макромолекул хитозана не изменяются в процессе разбавления раствора.

Величина $[\eta]$ закономерно уменьшается с ростом температуры. Константа Хаггинса K_X увеличивается при повышении температуры. Температурный коэффициент предельного числа вязкости $\delta_T < 0$, что типично для растворов полимеров с повышенной жесткостью цепи. Изменение данных характеристик свидетельствуют об ухудшении термодинамического качества растворителя при увеличении температуры.

При растворении хитозана в присутствии аспарагиновой кислоты вследствие протонирования его аминогрупп макромолекулы приобретают положительный заряд, приводящий к гидрофиллизации системы и, следовательно, к росту поверхностного натяжения. При дальнейшем увеличении концентрации хитозана значения поверхностного натяжения снижаются.

С увеличением концентрации хитозана в системе закономерно возрастают величины pH и n_D^{25} .

3. Структура и свойства порошка аспарагината хитозана

Выделенная из реакционной смеси полисоль представляла собой мелкодисперсный порошок желтого цвета с размером частиц 1 – 0.05 мкм. В результате проведенных исследований установлено, что полученное соединение хорошо растворимо в воде.

Элементный анализ показал брутто-формулу элементарного звена $C_{10.16}N_{2.0}O_{10.41}H_{19.63}$.

Характер и строение продуктов взаимодействия хитозана и *L*-аспарагиновой кислоты исследовано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре полисоли наблюдаются все типичные для исходных субстанций полосы поглощения. Отличительными чертами в спектре аспарагината хитозана по сравнению со спектром исходного образца хитозана являются полоса при 1380 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям $-\text{NH}_3^+$ групп, и уменьшение поглощения в интервале волновых чисел 2300–3500 и $1700\text{--}900\text{ см}^{-1}$.

Рентгеновские дифрактограммы порошка аспарагината хитозана характеризуются четырьмя кристаллическими рефлексами при $2\theta \sim 9.0, 12.0, 18.7\text{--}20.5$ и $22.2\text{--}22.9$ град. ($d = 9.8, 7.4, 4.3\text{--}4.9$ и $4.0\text{--}3.9$ нм). Перевод хитозана в солевую форму приводит и к его частичной аморфизации, степень кристалличности полисоли составила 17.1%.

При анализе термогравиметрических кривых полученного образца аспарагината хитозана было установлено, что разложение полисоли происходит в 4 этапа. При температуре 60-170°C на кривой ДТА имеется эндотермический пик, соответствующий удалению из образца кристаллизационной воды с потерей массы 10%. В интервале температур 170-360°C наблюдается разложение полисоли, убыль массы составила 45%. В целом, процесс разложения сложный, на кривой ДТА наблюдаются

интенсивный эндотермический пик при 220°C и несколько размытых экзотермических пиков при 320 и 530°C.

4. Исследование электрохимических и гидродинамических свойств водных растворов аспарагината хитозана во времени

При исследовании физико-химических свойств растворов аспарагината хитозана было установлено, что полученные растворы нестабильны и через 1-2 суток в них выпадает осадок.

При увеличении концентрации полимера pH и $\kappa_{уд}$ с течением времени закономерно увеличиваются. В первые 1-2 часа с момента приготовления растворов эти величины возрастают. В наибольшей степени это характерно для растворов с наибольшей концентрацией хитозана. Затем наблюдается монотонный рост водородного показателя и электропроводности во времени. Через 24 – 25 часов наблюдается снижение pH и удельной электропроводности.

Относительная вязкость исследуемой системы уменьшается во времени. Причем в течение первых 2-ух часов наблюдается резкое падение относительной вязкости. Чем выше концентрация хитозана в растворе тем более существенно падение $\eta_{отн}$.

Таким образом, по результатам приведенных исследований изменения pH , электропроводности и вязкости во времени можно заключить, что через 24-25 часов хранения в растворах наступает фазовое разделение.

Для визуализации зародышеобразования и роста фазы методом РЭМ-микроскопии исследовали морфологию поверхности полисоли выделенной из раствора.

Как видно из рисунка поверхность образца состоит из хорошо различимых плотно упакованных однородных микрочастиц, имеющих форму пластин. Сформированные пластины располагаются параллельно друг другу. Размер частиц колеблется от 45 до 80 мкм. Следует отметить однородность частиц по толщине и их фрактальную укладку.

Заключение

По результатам исследования физико-химических свойств и структуры растворов и порошков аспарагината хитозана можно сделать ряд выводов.

1. Установлено, что при растворении хитозана в водном растворе *L*-аспарагиновой кислоты в результате протонирования аминогрупп полимера образуется аспарагинат хитозана. Исследованы электрохимические, оптические, гидродинамические, поверхностные свойства водных растворов данной полисоли. Установлено возрастание показателя преломления, удельной электропроводности, *pH*, оптической плотности и поверхностного натяжения с увеличением в растворе концентрации хитозана. Определены: предельное число вязкости поликатиона ($[\eta] = 3.56 — 2.27$ при $T = 298 — 328$ К), константа Хаггинса ($K_X = 0.32 — 1.06$ при $T = 298 — 328$ К) и температурный коэффициент предельного числа вязкости ($\delta_T \cdot 10^{-2}, = -2.1$ К⁻¹).

2. Из соответствующих растворов получены порошки аспарагината хитозана и исследованы их структурные особенности. Размер частиц составил $1 - 0.05$ мкм. Элементный анализ показал брутто-формулу элементарного звена $C_{10.16}N_{2}O_{10.41}H_{19.63}$. Методом ИК-спектроскопии доказано ионное взаимодействие между молекулами аспарагиновой кислоты и макромолекулами хитозана, подтверждающееся уменьшением поглощения в интервале волновых чисел $2300-3500$ и $1700-900$ см⁻¹ и появлением полосы поглощения протонированной аминогруппы при 1380 см⁻¹.

3. Получены и исследованы рентгеновские дифрактограммы и термогравиметрические кривые порошка аспарагината хитозана. Перевод хитозана в солевую форму приводит к его частичной аморфизации. Степень кристалличности полисоли составила 17.1%, исходного образца хитозана – 21.5%. Аспарагинат хитозана менее термостабилен по сравнению с исходным полимером. В области температур $60-170^{\circ}\text{C}$ наблюдается удаление

кристаллизационной воды, в интервале 170-360°C наблюдается разложение полисоли с убылью массы 45%.

4. Установлено, что растворы хитозана в *L*-аспарагиновой кислоте кинетически не стабильны. В течение 24-25 часов хранения в условиях комнатной температуры и нормальном атмосферном давлении наблюдается понижение относительной вязкости (7-10% для $C_{\text{ХТЗ}}=0.04-0.06\%$, 23% для $C_{\text{ХТЗ}}=0,08\%$), повышение рН и электропроводности. Далее наблюдается фазовое разделение с выпадением мелкодисперсного осадка. Формирование новой фазы, предположительно наноразмерной на начальном этапе зародышеобразования, позволяет рассматривать исследуемую полисоль аспарагината хитозана как потенциальный источник получения биологически-активных наночастиц.

Список используемых источников

1. Филиппова О.Е., Корчагина Е.В. // Высокомол. соедин. 2012. Т. 54 А. № 7. С. 1130.
2. Михайлов Г.П., Тучков С.В., Лазарев В.В., Кулиш Е.И. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 6. С. 973.
3. Михайлов Г.Л., Лазарев В.В. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1013.
4. Фадеева И.В., Фомин А.С., Синельников А.А., Колягин Ю.Г., Баринов С.М. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 10. С. 1098.