

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ  
ПОРОШКАМИ АСКОРБАТА ХИТОЗАНА**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01 «Химия»

**Института химии**

**Кореневой Софьи Сергеевны**

Научный руководитель

к.х.н., доцент



подпись, дата

24.06.2021

*С.Л. Шмаков*

## Введение.

Целью данной работы являлось изучение закономерностей сорбции паров воды порошками аскорбатов хитозана. Исходя из цели работы, были поставлены задачи:

- 1) Изучение сорбционных свойств воздушно-сухих порошков *L*- и *D*-аскорбатов хитозана;
- 2) Изучение сорбционно-диффузных свойств плёнок *L*- и *D*-аскорбатов хитозана
- 3) Определение упругопластических параметров плёнок на основе аскорбатов хитозана
- 4) Изучение процесса биodeградации *in vitro* полимерных пленок в аэробных условиях
- 5) Биотестирование продуктов биodeградации пленок аскорбатов ХТЗ (оценка фитотоксичности)

Выбор темы был обусловлен тем, что практически отсутствуют глубокие изучения сорбционных свойств *L*- и *D*-аскорбатов хитозана, а имеющиеся недостаточно полно освещают эту тему.

Объектами исследования служили *L*- и *D*-аскорбаты хитозана с разной молекулярной массой в виде воздушно-сухих порошков и плёнок на их основе с добавкой структурообразующего компонента – поливинилового спирта.

Использовали коммерческие образцы хитозана со средневязкостной молекулярной массой 38 и 200 кДа, степенью деацетилирования (СД) = 79.8 и 82.0 мольн. % и влажностью 7.11 и 9.5% (ХТЗ-38 и ХТЗ-200). В качестве растворителя использовали водные растворы аскорбиновой кислоты (*L*- и *D*-изомеры) с концентрацией 5%, поливиниловый спирт, концентрированную серную кислоту и дистиллированную воду.

## Объем и структура бакалаврской работы

Работа состоит из введения, 3 глав ( 1 глава – обзор литературы по теме исследования, 2 глава – экспериментальная часть, 3 глава – обсуждение результатов), заключения и списка литературы из 22 наименований. Работа изложена на 40 страницах, включает 13 рисунков и 11 таблицы.

### Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы бакалаврской работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, посвященной сорбции паров воды в порошках аскорбатов хитозана с разной молекулярной массой (38 и 200 кДа), изотермам сорбции и теориям об адсорбции паров воды.

Среди большого многообразия соединений природного происхождения особое место занимают углеводы и их производные. Они делятся на три больших класса: моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Природные полисахариды – высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых построены из моносахаридных звеньев, входящие в их состав в пиранозных формах (реже – в фуранозных). и связываются друг с другом  $\alpha$ - и  $\beta$ -гликозидными связями.

Аминополисахарид хитозан – аморфно-кристаллический полимер, линейный сополимер 2-ацетамидо-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозы и 2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозы, связанных  $\beta$ -(1 – 4) гликозидной связью (рисунок 1.).

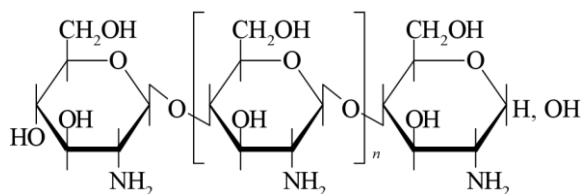


Рисунок 1. Структурная формула хитозана.

Аскорбиновая кислота по своему строению может быть отнесена к производным углеводов. Она представляет собой 2,3-дидегидротрео-гексоно-1,4-лактон. Благодаря наличию двух асимметрических атомов углерода в положениях 4 и 5, аскорбиновая кислота образует четыре оптических изомера и два рацемата. Оптические изомеры: *D*- и *L*-аскорбиновые кислоты и их диастереоизомеры — *D*- и *L*-изоаскорбиновые кислоты (рисунок 2.).

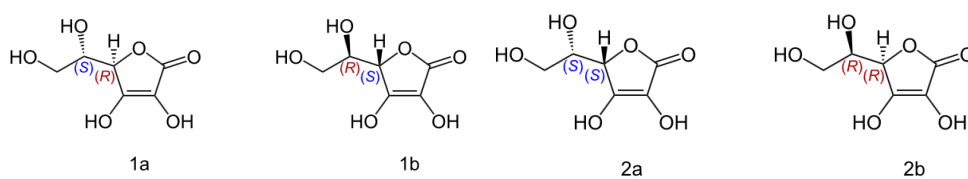


Рисунок 2. Оптические изомеры аскорбиновой кислоты: 1а — *L*-аскорбиновая кислота, 2а — *L*-изоаскорбиновая кислота, 1б — *D*-изоаскорбиновая кислота, 2б — *D*-аскорбиновая кислота.

Натуральная, биологически активная аскорбиновая кислота (витамин С) имеет конфигурацию *L*. *D*-аскорбиновая кислота, а также *L*- и *D*-изоаскорбиновые кислоты не встречаются в природе и производятся только искусственным путем.

Получали растворы хитозана и аскорбиновой кислоты. Исходные водно-кислотные растворы аскорбатов ХТЗ готовили смешением навески воздушно-сухого порошка ХТЗ и порошка АК в дистиллированной воде в течение 1 суток при комнатной температуре до полного растворения полимера.

**Сорбционные свойства воздушно-сухих порошков *L*- и *D*-аскорбатов хитозана (38 и 200 кДа) и пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200** Изучение сорбционных свойств воздушно-сухих порошков и пленок на их основе по отношению к парам воды, давление которых регулировалось концентрацией серной кислотой, проводили в герметически закрытом

эксикаторе, частично заполненном жидким сорбатом (20 мл), при температуре  $20\pm 2^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении.

Порошки выдерживали в эксикаторе на специальных ситах над парами сорбата (рисунок 3).

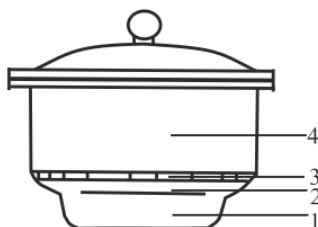


Рисунок 3. Схема проведения процесса сорбции над сорбатом (1) в его парах (2) на керамическом сите (3) тестируемым образцом (4).

Набухание воздушно-сухих порошков в паровой фазе определяли во времени весовым методом (гравиметрический метод), фиксируя массу набухшего образца на аналитических весах (точность взвешивания  $\pm 0.0001$  г), через каждые 3 суток в течение месяца. Пребывание образцов на воздухе в процессе взвешивания составляло  $\approx 3$  мин. При заполнении эксикаторов руководствовались таблицей 1.

Таблица 1. Давление пара над водными растворами серной кислоты при  $20\pm 2^\circ\text{C}$

Концентрация $H_2SO_4$ , %	Парциальное давление пара, p		Относительное давление пара $p/p_0$
	мм.рт.ст.	кПа	
60	2.11	0.28	0.10
55	4.36	0.58	0.20
50	5.95	0.79	0.34
45	7.80	1.04	0.45
40	9.51	1.27	0.56
35	11.13	1.48	0.64
25	14.09	1.88	0.81
15	16.03	2.14	0.92

Количество поглощённых порошками паров характеризовали величиной степени сорбции  $S_c$  и определили по соотношению:

Для пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов хитозана-200 дополнительно рассчитывали скорость сорбции ( $V$ , г/ч), коэффициенты начальной ( $D_n$ , см<sup>2</sup>/с) и конечной ( $D_k$ , см<sup>2</sup>/с) диффузии.

**Физико-механические свойства пленок на основе *L*- и *D*- аскорбатов ХТЗ-200** Проводили исследование физико-механических свойств, подготовленных образцов полученных пленок *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200 с добавлением ПВС на универсальной разрывной машине одноосного растяжения *Tinius Olsen* Н1К-S с ячейкой нагружения 100 Н.

Рассчитывали разрывную нагрузку ( $\sigma_b$ , МПа) и относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon_b$ , %)

Модуль Юнга ( $E$ , Мпа) определяли по соотношению или по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка кривой растяжения, подчиняющейся закону Гука. При расчете  $E$  величину  $\varepsilon$  выражали в долях от единицы.

**Процесс биodeградации *in vitro* полимерных пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200 в аэробных условиях** Для изучения процесса биodeградации *in vitro* полимерных пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов хитозана-200 в аэробных условиях, мы подготовленные пленочные образцы нарезали полосками, определили их массу и поместили в биореактор на глубину 2 см. В почвенной микрoэcosистеме поддерживали условия, приближенные к природным (влажность выше 75%, температура (18-28°C), естественная аэрация) в течение всего эксперимента.

Через определенные промежутки времени извлекали образцы из биореактора, механически очищали от почвы и определяли массу. Основными

определяемыми параметрами являлись, динамика изменения во времени массы пленок ( $W_L$ , %) и скорость их разрушения ( $V$ , % сут.).

**Биотестирование продуктов биodeградации пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200** Далее проводили биотестирование продуктов биodeградации пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов хитозана. Проращивание тест-семян проводили в стеклянных чашках Петри (с закрытыми крышками), выстланных фильтровальной бумагой, увлажненной водными вытяжками почвогрунта. Контрольные опыты проводили в дистиллированной воде. Результаты прорастания тест-семян фиксировали каждые сутки в течение месяца.

### **Заключение**

Исследовали сорбционные свойства воздушно-сухих порошков *L*- и *D*-аскорбатов хитозана при различных давлениях (0.1 – 0.92). Процесс сорбции проводили в паровой фазе.

Для всех образцов воздушно-сухих порошков *L*- и *D*-аскорбатов хитозана наблюдаются аналогичные кинетические кривые сорбции. Изначально наблюдается увеличение массы образцов, а после значения выходят на плато. При высоком относительном давлении паров воды в эксикаторах (0.92) наблюдается наиболее резкое и максимальное увеличение массы воздушно-сухих порошков. При сравнении двух оптических форм *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200, определено, что *D*-аскорбаты ХТЗ-200 имеют бóльшую сорбционную способность.

Были исследованы сорбционные свойства пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов хитозана-200 при одинаковой температуре ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Набухание полимерных пленок во времени определяли в паровой фазе гравиметрическим методом в течение недели. Установлено, что с увеличением влажности пленок степень набухания и скорость сорбции увеличиваются.

Полученные пленки на основе *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200 были исследованы при одноосном растяжении. В результате эксперимента были рассчитаны упругопластические параметры пленок: эластичность ( $\varepsilon_b$ ), прочность ( $\sigma_b$ ) и упругость ( $E$ )

Из данных эксперимента, видим, что наибольшая эластичность ( $\varepsilon_b$ ) у *L*-аскорбата ХТЗ-200. Так же у этого образца наибольшая прочность ( $\sigma_b$ ) и упругость ( $E$ ).

Определяли изменения, происходящие во времени с пленочными образцами на основе *L*- и *D*-аскорбатов хитозана-200 с добавлением поливинилового спирта в процессе биodeградации. Процесс биodeградации оценивали по визуальным изменениям и по результатам взвешивания. В ходе процесса биodeградации пленки претерпевают значительные изменения: становятся менее прочными, темнеют, а также в пленках накапливаются дефекты в виде трещин и неровных краёв. Потеря массы происходит вследствие деструкции по механизму деполимеризации, так и вследствие растворения. Пленки аскорбатов хитозана с меньшей молекулярной массой биodeградировали полностью в условиях, приближенных к природным.

Оценку фитотоксичности проводили в лабораторной почвенной микроэкосистеме, при естественном освещении, в течение времени. В качестве системы сравнения был контрольный опыт с исходным почвогрунтом. В контрольный опыт не помещалось никаких добавок, в том числе пленочных образцов, поливали дистиллированной водой. Прорастание тест-семян (лён) фиксировали.

В образцах пленок на основе *L*- и *D*-аскорбатов ХТЗ-200 фитотоксичность отсутствует (сравнение с контрольным опытом), что свидетельствует о благоприятной среде. В образце *D*-аскорбате ХТЗ-200 выявлено незначительное стимулирующее действие.