

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО "АКРИЮЛ"

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
КРЕМНИЙПОЛИСАХАРИДСОДЕРЖАЩИХ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛАСТИН**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ


студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01 "Химия"

Института Химии

Шелякиной Елены Николаевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.


подпись, дата
25.06.21

А.Б. Шиповская
инициалы, фамилия

Саратов 2021 год

Введение в научно-исследовательскую работу: аминополисахарид хитозан (ХТЗ) и его производные обладают рядом полезных свойств, в том числе биосовместимостью и способностью к биодegradации, чем обусловлено активное исследование и создание материалов на его основе для биомедицинского применения [1–4]. Наиболее оптимальными формами для биомедицины являются так называемые "мягкие" формы – в виде гидрогелей или материалов на их основе. Однако использование ХТЗ в качестве биологически активного полимерного матрикса тонкопленочных структур ограничено способностью макромолекул хитозана к гелеобразованию. Таким образом, для получения гидрогелей биомедицинского назначения требуется подбор биосовместимых (либо биоинертных) структурообразующих агентов, например, органически модифицированный Si ($\text{Si}(\text{OGly})_4$) и поливиниловый спирт (ПВС) [5]. Введение природных биологически активных добавок является перспективным для повышения терапевтического потенциала гидрогелей. В данной работе в качестве таковой выбран сок растения *Алоэ Вера* (AV) в сравнении с полисахаридом глюкоманнаном (ГМ – основного компонента сока *Алоэ Вера*).

Целью работы является изучение влияния состава полисахаридной компоненты на физико-химические свойства золь-гель пластин и гидрогелей.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Получение образцов золь-гель пластин на основе водно-кислотного раствора аскорбата хитозана с добавкой аминокaproновой кислоты (АмК) и сока AV или водного раствора ГМ; водного раствора ПВС; глицеринового раствора органически модифицированного Si.
2. Изучение морфологии полученных золь-гель пластин.
3. Изучение влияния состава полисахаридной компоненты на упругопластические и сорбционные свойства пластин.
4. Изучение биодegradации *in vitro* полученных золь-гель пластин.

Бакалаврская работа Шелякиной Елены Николаевны на тему «Получение и свойства кремнийполисахаридсодержащих золь-гель пластин»

представлена на 72 страницах, в которые входит 29 рисунков и 18 таблиц; она состоит из нескольких глав: литературный обзор и экспериментальная часть (объекты исследования, методы исследования и обсуждение результатов), выводы и список литературы из 73 источников.

В литературном обзоре осуществлен поиск литературных данных о гидрогелях, функциональных добавках, веществах, используемых как полимерные матрицы в медико-биологической промышленности, о новом методе получения золь-гель материалов и влиянии добавок разной химической природы на физико-химические свойства полисахаридных гидрогелей.

В экспериментальной части получены золь-гель пластины различного состава по полисахаридной компоненте на основе смесевых гелеобразующих композиций (15 мас.% водно-кислотного раствора ХТЗ в 3% аскорбиновой кислоты (АК) и 3% АмК и/или 0.5 мас.% AV/ГМ, глицеринового раствора $\text{Si}(\text{OGly})_4$ и 7 мас.% водного раствора ПВС в объемном соотношении исходных растворов 6 : 1 : 1), твердая фаза золь-гель пластин (ксерогели) выделена дегидратацией в 96% этиловом спирте.

С помощью различных методов исследования определены: сорбционно-диффузионные свойства систем – по отношению к парам воды гидрогелевых образцов (гравиметрия), содержание сухого остатка *Алоэ Вера* (анализатор влажности), рН-значения исходных растворов (рН-метр), толщину золь-гель пластин (микрометр), механические свойства пластин (универсальная машина одноосного растяжения), морфологию поверхности ксерогелей (сканирующая электронная микроскопия СЭМ). Биодegradация образцов оценена *in vitro* в условиях, близких к физиологическим (в 0.9% водном растворе NaCl при $37 \pm 2^\circ\text{C}$) по динамике изменения массы пленок и скорости их визуального разрушения, потери целостности и фрагментации.

Обсуждение результатов работы содержит результаты и выводы по проделанной научно-исследовательской работе. Показано, что в результате гелеобразования прекурсора $\text{Si}(\text{OGly})_4$ на полисахаридной матрице

формируются монолитные, визуально однородные и гибкие гидрогелевые покрытия. Методом иммерсионного анализа установлено рН-зависимое поведение, характерное для физически сшитых гидрогелей. Сорбционная способность и скорость резорбции гидрогелевых пластин при нейтральном рН выше, чем в средах с рН=1.1 и 7.4. Полная резорбция образцов в модельных биологических средах (в изотоническом растворе при $37\pm 2^\circ\text{C}$) наблюдается в среднем через 3-е сут.

Оценка сорбционных свойств золь-гель пластин показала, что диффузия паров воды в полимерной матрице не подчиняется закону Фика и протекает в аномальном режиме. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по начальному (D_n) и конечному участкам (D_k) кинетических кривых сорбции, различаются на порядок.

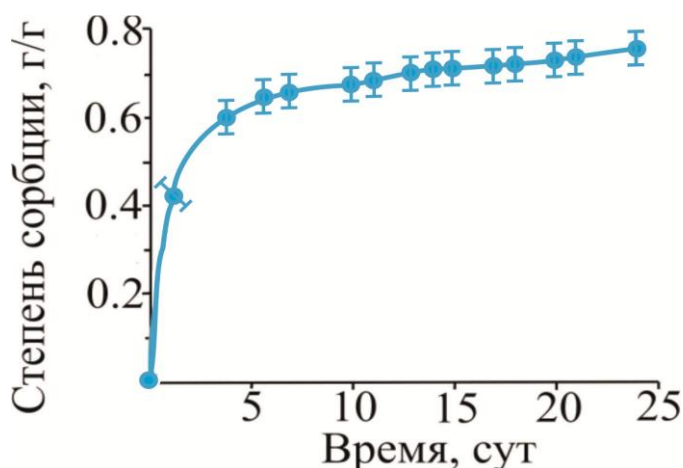


Рисунок 1. Усредненная кинетическая кривая сорбции паров H_2O золь-гель пластинами с объемным соотношением ХТЗ : АV : ГМ в полисахаридной компоненте: 3:0:3, 3:1.5:1.5, 5:3:0.

При этом для пластин на основе полисахарида нейтральной природы (АV и/или ГМ) реализуются бóльшие значения как коэффициентов диффузии, так и степени сорбции по сравнению с составами, содержащими аминополисахарид ХТЗ. Возможно, что на диффузионные характеристики оказывает влияние изменение надмолекулярной структуры образцов вследствие варьирования состава полисахаридной компоненты.

Сорбционные свойства золь-гель пластин

Соотношение ХТЗ : AV : ГМ	Сорбция паров воды		
	Коэффициент диффузии, см ² /с		C _c , мас.%
	$D_H \cdot 10^9$	$D_K \cdot 10^{10}$	
0 : 0 : 6	5.7	13.5	77
3 : 0 : 3	3.5	9.3	72
0 : 3 : 3	5.1	11.4	77
3 : 1.5 : 1.5	4.2	10.8	71
0 : 6 : 0	4.5	12.4	76
3 : 3 : 0	3.4	11.3	74

При исследовании физико-механических свойств золь-гель пластин при одноосном растяжении установлено, что для всех образцов реализуются кривые деформации, характерные для пластичных полимерных материалов, не достигающих предела текучести. Пластины на основе AV и/или ГМ (без ХТЗ) показывают невысокие упругопластические свойства в сравнении с аналогичными составами, содержащими ХТЗ.

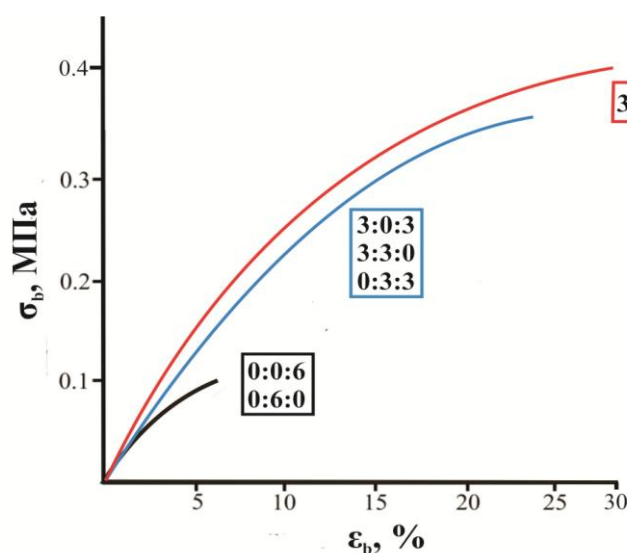


Рисунок 2. Усредненные зависимости "нагрузка-удлинение" золь-гель пластин с объемным соотношением ХТЗ : AV : ГМ в полисахаридной компоненте: 0:6:0, 0:0:6, 3:0:3, 3:3:0, 0:3:3 и 3:1.5:1.5.

Пластины на основе AV и/или ГМ (без ХТЗ) показывают невысокие упругопластические свойства в сравнении с аналогичными составами, содержащими ХТЗ.

Таблица 2

Упругопластические свойства золь-гель пластин

Соотношение ХТЗ : AV : ГМ	Физико-механический параметр		
	σ_b , МПа	ε_b , %	E, МПа
0 : 0 : 6	0.12	6.54	0.011
3 : 0 : 3	0.36	23.41	0.025
0 : 3 : 3	0.15	17.05	0.013
3 : 1.5 : 1.5	0.39	30.20	0.029
0 : 6 : 0	0.09	5.29	0.006
3 : 3 : 0	0.33	26.10	0.023

Полученные данные свидетельствуют о том, что ХТЗ вносит положительный вклад в формирование структуры пластин с высокой долей упругой составляющей деформации. Такое поведение может быть объяснено образованием большого количества межмолекулярных контактов между компонентами гелеобразующей смеси. В свою очередь, это приводит к увеличению количества физических узлов образующейся сетки и способствует формированию более прочной и эластичной золь-гель пластины. Выявленные различия физико-химических свойств отражаются также на морфологии поверхности ксерогелей, выделенных из соответствующих пластин.

Известно, что микрорельеф и параметры шероховатости поверхности в значительной степени определяют полезные свойства материала. В связи с чем, управление морфоструктурой органо-неорганических гидрогелей является актуальным при создании материалов с заданными свойствами для новых технологических применений. Для контроля поверхности наиболее часто используют СЭМ-визуализацию, благодаря доступности,

относительной простоте подготовки образцов и интерпретации результатов. По данным СЭМ, полученный материал относится к композитам, *AV* и *GM* выступают как структурообразующий компонент.

Результаты СЭМ микроскопии твердой фазы золь-гель пластин так же показали положительное влияние совместного использования полисахаридов разной природы на поверхностно-морфологические свойства гибридной матрицы. Так, анализ СЭМ-изображений выявил, что поверхность всех образцов представлена непористой структурой с небольшим количеством сравнительно однородных по размеру агрегатов и структурных неоднородностей. Пластины на основе нейтрального полисахарида *GM* имеют гладкую морфоструктуру, *AV* – более зернистую. Стоит отметить, что совместное присутствие *GM* и *AV* повышает структурированность поверхности. Для всех исследуемых образцов присутствие в составе аминополисахарида *ХТЗ* способствует формированию более шероховатого поверхностного рельефа.

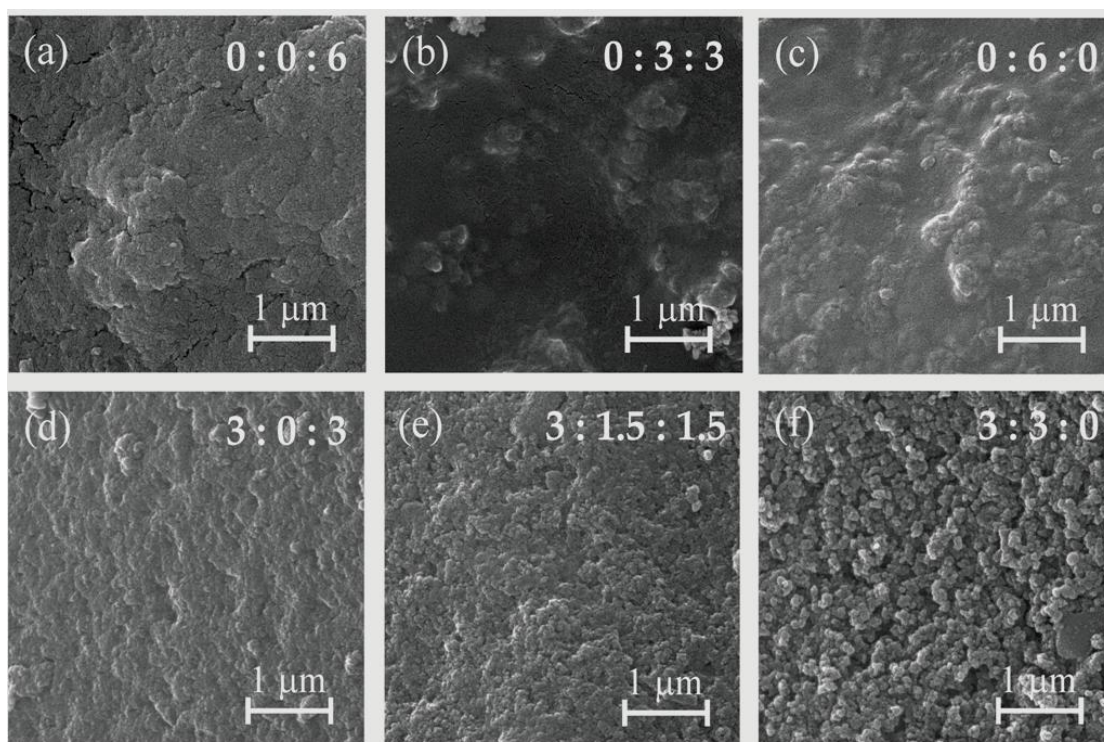


Рисунок 3. СЭМ-морфология поверхности выделенной твердой фазы золь-гель пластин с объемным соотношением *ХТЗ* : *AV* : *GM* в полисахаридной компоненте.

Выводы работы можно представить следующим образом:

1. Получены золь-гель пластины на основе водно-кислотного раствора аскорбата хитозана с добавкой АмК и сока растения AV и/или водного раствора ГМ, водного раствора ПВС и глицеринового раствора органически модифицированного Si.

2. Анализ СЭМ-изображений показал, что поверхность глицерогидрогелевых пластин всех образцов представлена непористой структурой с небольшим количеством сформированных на поверхности сравнительно однородных по размеру агрегатов с незначительным количеством структурных неоднородностей. Пластины на основе нейтрального полисахарида ГМ имеют гладкую морфоструктуру, на основе AV – более зернистую, совместное присутствие ГМ и AV повышает структурированность поверхности. Для всех исследуемым образцов введение в состав полисахаридной компоненты аминополисахарида ХТЗ способствует формированию более шероховатой и структурированной структуры.

3. Изучено влияние состава полисахаридной компоненты на сорбционные свойства пластин. Оценка сорбционных свойств золь-гель пластин показала, что системы с содержанием полисахарида нейтральной природы (AV/ГМ) характеризуются бóльшей степенью сорбции.

4. Изучено влияние состава полисахаридной компоненты на упруго-прочностные характеристики золь-гель пластин. Установлено, что введение AV или ГМ в полисахаридную компоненту повышает относительное удлинение пластин. При этом упруго-прочностные характеристики пластин повышаются с увеличением содержания аминополисахарида ХТЗ. Сравнение AV или ГМ показывает, что использование ГМ в полисахаридной компоненте способствует получению более прочных и эластичных пластин.

5. Исследования *in vitro* биodeградации золь-гель пластин позволяют прогнозировать способность образцов к биорезорбции в условиях, близким к физиологическим.

Список используемых источников

1. Чернышенко А.О., Аكوпова Т.А., Семенова Г.К. и др. Полимерные материалы на основе хитозана с улучшенными механическими свойствами // Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина – 156 с. – hdl.handle.net/123456789/2443.
2. Скрыбина К.Г., Вихорева Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение // Российская Академия Наук, Издательство «Наука». – 2002. – С. 17–20.
3. Сашина Е.С. Термодинамические параметры взаимодействия хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом по данным дифференциальной сканирующей калориметрии / Е.С. Сашина, А.В. Внучкин, Н.П. Новоселов // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. – № 10. – С. 1664–1667.
4. Alonso-Sande M., Cuña M., Remuñán-López C., Teijeiro-Osorio et al. Formation of New Glucomannan–Chitosan Nanoparticles and Study of Their Ability To Associate and Deliver Proteins // *Journal of Macromolecule*. 2006. – Vol. 39. – P. 4152–4158.
5. Батырбеков Е.О., Умерзакова М.Б., Исмаилова А.Б., Утельбаева З.Т. Химия полимерные лекарственные формы на основе хитозана // Известия научно-технического общества «кахак». – 2011. – № 1(31). – С. 13–16.

Р.А.
25.06.21