

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.

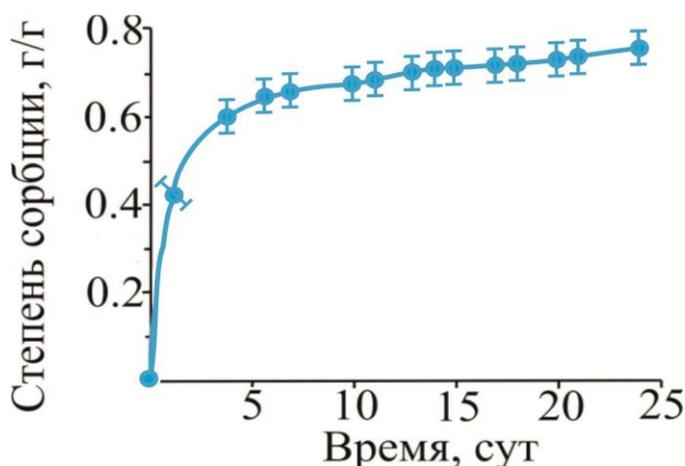


Рисунок 1. Усредненная кинетическая кривая сорбции паров  $\text{H}_2\text{O}$  золь-гель пластинами с объемным соотношением ХТЗ : АV : ГМ в полисахаридной компоненте: 3:0:3, 3:1.5:1.5, 5:3:0.

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 <sup>2</sup> /с		Cс, мас.%
	$D_H \cdot 10^9$	$D_K \cdot 10^{10}$	
<b>0 : 0 : 6</b>	5.7	13.5	77
<b>3 : 0 : 3</b>	3.5	9.3	72
<b>0 : 3 : 3</b>	5.1	11.4	77
<b>3 : 1.5 : 1.5</b>	4.2	10.8	71
<b>0 : 6 : 0</b>	4.5	12.4	76
<b>3 : 3 : 0</b>	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.

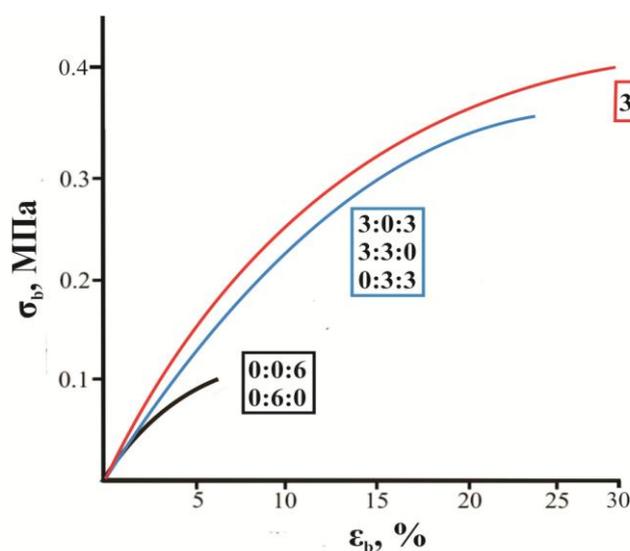


Рисунок 2. Усредненные зависимости "нагрузка-удлинение" золь-гель пластин с объемным соотношением ХТЗ : AV : ГМ в полисахаридной компоненте: 0:6:0, 0:0:6, 3:0:3, 3:3:0, 0:3:3 и 3:1.5:1.5.

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		
	$\sigma_b$ , МПа	$\varepsilon_b$ , %	E, МПа
<b>0 : 0 : 6</b>	0.12	6.54	0.011
<b>3 : 0 : 3</b>	0.36	23.41	0.025
<b>0 : 3 : 3</b>	0.15	17.05	0.013
<b>3 : 1.5 : 1.5</b>	0.39	30.20	0.029
<b>0 : 6 : 0</b>	0.09	5.29	0.006
<b>3 : 3 : 0</b>	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.

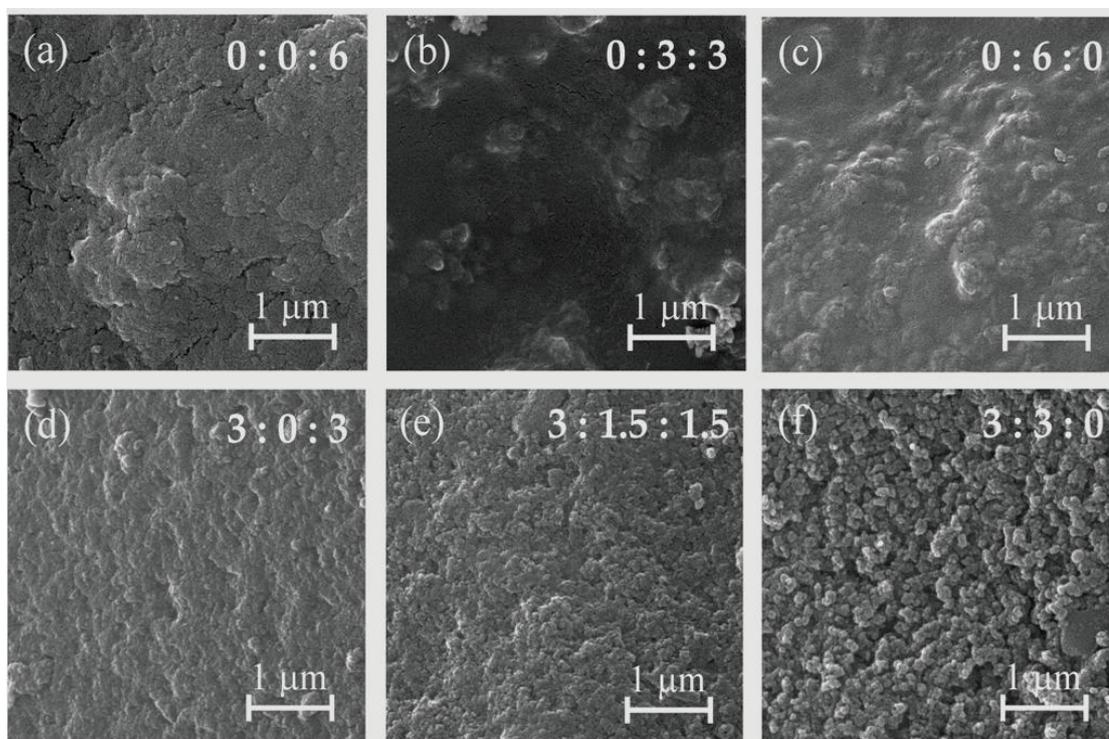


Рисунок 3. СЭМ-морфология поверхности выделенной твердой фазы золь-гель пластин с объемным соотношением *ХТЗ* : *AV* : *GM* в полисахаридной компоненте.

**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](http://hdl.handle.net/123456789/2443).
2. Скрябина 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