

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИХ  
ПОЛИСАХАРИДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студент(ки) 4 курса 412 группы

направления (специальности) 04.03.01– «Химия»

**Института химии**

**Тилилейкиной Анастасии Олеговны**

Научный руководитель  
д.х.н., профессор



А. Б. Шиповская

25.06.2021

Саратов 2021

## Введение

**Актуальность работы.** В основе создания полимерных интеллектуальных материалов, способных в среде эффектора (жидкости, имитирующей биологические жидкости) преобразовывать энергию химического взаимодействия в механическое движение, лежит принцип молекулярного распознавания, базирующийся на селективном взаимодействии посредством нековалентных связей [1, 2]. Полимерные материалы, проявляющие такие энергетические преобразования, называются хемомеханическими. В практическом плане преобразование химической энергии в механическое движение может использоваться в качестве «молекулярного штопора» или «молекулярной пробки» в системе хранения — высвобождения лекарств [3], а также для создания искусственных мышц [4] и т.д.

Водные растворы ГМ обладают высокой вязкостью, стабильны в широком диапазоне температур и рН, что позволяет использовать его в качестве структурообразующего агента. Сообщалось, что правильное добавление хитозана (ХТЗ) в глюкоманнан (ГМ) позволяет получать композитные пленки с улучшенными механическими и хемомеханическими свойствами, а также термостабильностью и водонепроницаемостью [5] и т.д. Комплекс хитозана с глюкоманнаном может обладать многообещающим потенциалом в качестве коллоидной системы доставки для биомедицинских применений. Как природный полисахарид ГМ часто используется в качестве одного из вспомогательных веществ при разработке препаратов для доставки лекарственных средств. Поэтому было актуальным создание пленок на основе смеси хитозана и глюкоманнана.

**Целью** настоящей работы является получение и исследование свойств хемомеханических полисахаридсодержащих материалов. Для достижения вышеуказанной цели поставлены следующие задачи:

– получить исходные и термообработанные плёнки хитозана солевой и основной формы;

– изучить изменение геометрических размеров и стабильность плёнок при выдерживании в растворах эффекторов (норвалине (Nva), глицине (Gly) и их смеси);

– оценить кинетику набухания исследуемых образцов в водных растворах эффекторов, в жидкой водной среде и в парах воды.

В качестве **объектов** исследования использовались модифицированные полимерные пленки, полученные из растворов ХТЗ, а также ХТЗ с добавлением водных растворов ГМ и карбоксиметилцеллюлозы в разных массовых соотношениях.

**Структура и объем работы.** Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, 3 приложений и списка используемых источников, включающего 52 наименования. Работа изложена на 53 листах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 10 таблиц.

## **Основное содержание работы**

### **1. Изучение изменения линейных размеров пленок хитозана в среде эффекторов**

Исследованы плёночные образцы хитозана с добавкой глюкоманнана и без: солевые термообработанные ( $C^T$ ) и основные термообработанные ( $O^T$ ). Проанализировали характер физико-химических изменений, происходящих в плёнках в процессе таких модификаций.

Известно, что при термообработке солей, образованных хитозаном с карбоновыми кислотами, протекает ацилирование аминогрупп полимера и образование амидных заместителей с последующей сшивкой полимера. При переводе полимера из С в О форму происходит депротонирование аминогрупп ХТЗ. При термообработке плёнки О формы, предположительно, происходит частичное сшивание и амидирование макромолекулы полимера. В принятых условиях эксперимента часть свободных аминогрупп в  $O^T$  плёнке сохраняется.

## 1.1. Пленки хитозана

Полученные в работе образцы плёнок визуально имели различные характеристики. Так, исходные плёночные материалы, сформированные из растворов хитозана в уксусной кислоте (УК), отличались прочностью и проявляли незначительную склонность к растяжению. При переводе исходной плёнки в О форму происходит небольшое изменение её площади поверхности (примерно на 1 мм). Термообработка не влияет существенным образом на изменение размеров плёночных образцов.

Характер изменения размеров плёночных образцов ХТЗ в УК в С<sup>T</sup> и О<sup>T</sup> форме при выдерживании их в растворах эффекторов (0.2% норвалине, 0.2% глицине и их смеси) различен. Причинами изменений, вероятно, являются и природа выбранного эффектора (или их смесей) и те структурные преобразования плёночных материалов, которые были достигнуты путём различных модификаций.

Пленки С<sup>T</sup> формы увеличивают объем до ~480% в среде Nva и Gly, а в смеси Nva + Gly изменение объема меньше. Пленки О<sup>T</sup> формы увеличиваются в объеме до 112% в растворе Gly, а до 70% – в растворе Nva. В смеси эффекторов Nva + Gly объем пленочных образцов изменяется меньше, чем в Gly, но больше, чем в Nva. В целом, пленки ХТЗ С<sup>T</sup> формы увеличивают свои геометрические размеры в среднем в 4 раза больше.

Вероятно, изменение объема исследуемых пленочных образцов может быть обусловлено хемомеханическими свойствами данных материалов в следствии перехода энергии химического взаимодействия в механическое движение. Поскольку в водных растворах эффекторы находятся в форме цвиттер - иона химическое взаимодействие может реализовываться за счет водородных связей кислота - хитозан.

## **1.2. Изучение изменения линейных размеров пленок хитозана с добавкой глюкоманнана**

Плѐночные материалы, сформированные из растворов хитозана в УК и глюкоманнана в воде, отличались большей толщиной и были менее прочными в сравнении с плѐнками хитозана, полученными из раствора полимера в УК.

В плѐночных образцах ХТЗ:ГМ С<sup>T</sup> и О<sup>T</sup> форм при выдерживании в растворах эффекторов (0,2% Nva, 0,2% Gly и их смеси) наблюдается различный характер изменения размеров. Вероятно, данные изменения зависят от природы выбранных эффекторов или их смеси. Пленки О<sup>T</sup> модификации набухали в средах эффекторов изменяли линейные размеры оставались эластичными и формоустойчивыми. Пленки С<sup>T</sup> формы расширились, но, в отличии от О<sup>T</sup> формы, в средах эффекторов проявляли механическое разрушение, что делает их дальнейшее изучение изменения объѐма невозможным.

Пленки с содержанием компонентов ХТЗ:ГМ 2.3:1 и 1:1.5 в смеси Nva + Gly изменяют ъем больше (до ~145%), чем в индивидуальных эффекторах (до ~135%). А плѐночные образцы с соотношением 1:1, наоборот, в смеси эффекторов проявляют меньшее изменение ъема (до ~70%).

Наибольшее изменение ъема проявляют плѐночные образцы, в составе которых присутствует большее содержание ГМ в системе (~145%), что, вероятно, связано с гидрофильностью ГМ.

## **2. Сорбционные свойства пленок хитозана с добавкой глюкоманнана**

Предполагая, что изменение ъема плѐночных образцов может вызываться за счет сорбирования растворов эффекторов, на следующем этапе уточняли что сорбируют пленки: аминокислоты с водой, или же только воду. Поэтому было решено исследовать степень набухания пленок ХТЗ:ГМ в эффекторах и водной среде для дальнейшего сравнения результатов.

## **2.1. Сорбция пленочными образцами водных растворов эффекторов**

### **Пленки хитозана O<sup>T</sup> формы**

На данном этапе работы оценивали сорбирование эффекторов пленками ХТЗ:ГМ и фиксировали влияние соотношения компонентов системы на степень набухания.

Полученные кинетические кривые набухания пленок ХТЗ:ГМ O<sup>T</sup> формы экспоненциально возрастают. Переход кривых пленочных образцов ХТЗ:ГМ O<sup>T</sup> формы в соотношении 1:1 к постоянному значению степени сорбции происходит быстрее, чем у остальных кривых. Максимальную степень сорбции ~30% проявляет образец пленки с большим содержанием ГМ, выдержанным в смеси Nva + Gly. Высокую скорость сорбции ( $V_{\text{сорб}}$ ) на начальных участках кривых проявляют пленки ХТЗ:ГМ в соотношении 1:1.5 при выдерживании в смеси растворов эффекторов Nva + Gly, скорость сорбции составляет 107.0 %/ч.

### **Пленки хитозана C<sup>T</sup> формы**

Степень сорбции ~86% высока в образцах пленок C<sup>T</sup> формы с большим содержанием ГМ, выдержанным в среде Gly. На начальных участках кривых  $V_{\text{сорб}} = 449.0$  %/ч при выдерживании пленок ХТЗ:ГМ в соотношении 1:1.5 в растворе Gly.

Сравнивая пленки ХТЗ C<sup>T</sup> и O<sup>T</sup> форм, выдержанных в растворах эффекторов, можно отметить, что характер кривых сорбции не отличается друг от друга и подчиняется закону Фика. Однако, кривая сорбции O<sup>T</sup> формы выходит на плато быстрее, чем кривые сорбции C<sup>T</sup> формы, а степень сорбции выше у C<sup>T</sup> формы (~86%). Следовательно, пленочные образцы C<sup>T</sup> формы больше сорбируют растворы эффекторов.

## **2.2. Сорбция пленочными образцами жидкой водной среды**

На следующем этапе работы оценивали сорбирование дистиллированной воды пленками ХТЗ:ГМ с использованием иммерсионного метода. Также фиксировали влияние соотношения компонентов системы на степень сорбции .

Характер кривых сорбции воды пленочными образцами одинаковый. С увеличением времени степень сорбции возрастает и достигает постоянного значения, которое соответствует равновесной степени набухания.

Исходя из кинетических кривых набухания пленок ХТЗ С<sup>Т</sup> формы (~422%) можно сказать, что сорбирование воды происходит лучшим образом по сравнению с О<sup>Т</sup> формой (~284%). Достижение равновесной степени сорбции происходит быстрее в пленочных образцах ХТЗ О<sup>Т</sup> формы, чем в С<sup>Т</sup> форме. При соотношении компонентов 1:1 пленочные образцы ХТЗ О<sup>Т</sup> формы набухают на ~284% и С<sup>Т</sup> формы на ~422%. Пленки ХТЗ:ГМ С<sup>Т</sup> формы в соотношении компонентов 1:1 демонстрируют высокую  $V_{\text{сорб}}$  ( $18.5 \cdot 10^3$  %/ч) на начальных участках кривых.

При сравнении сорбционной способности пленок в среде эффлекторов (~29% в О<sup>Т</sup> и ~86% в С<sup>Т</sup> формах) и водной среде (~284% в О<sup>Т</sup> и ~422% в С<sup>Т</sup> формах) можно отметить, что пленочные образцы лучше сорбируют воду, чем растворы эффлекторов. Вероятно, кислотность среды снижает сорбционные свойства.

Интересно отметить, что зависимости  $(m-m_0)/m_0$  от  $t$  хитозансодержащими пленками воды и растворов эффлекторов однотипные и подчиняются закону Фика. Отличие заключается лишь в количестве поглощенного сорбата.

### **2.3. Сорбция пленочными образцами паров воды**

При оценки сорбционной способности паров воды пленками ХТЗ:ГМ исследовали влияние на степень набухания соотношения полимеров в системе.

Несмотря на то, что характер кривых сорбции паров не отличается от кривых сорбции воды, пленки ХТЗ О<sup>Т</sup> формы набухают в парах на порядок хуже (~3%), чем в воде (~284%).

По полученным данным можно сказать, что сорбция паров не превышает 3%, что перспективно для создания защитных материалов в медицинских применениях. При сорбировании пленками ХТЗ:ГМ в соотношении 1:1.5 паров воды  $V_{\text{сорб}}$  составляет 3.8 %/ч на начальных участках кривых.

Кривая набухания пленки ХТЗ:ГМ О<sup>Т</sup> формы в соотношение 1:1.5, соответственно, имеет резкий скачок через сутки от начала эксперимента, что возможно связано с частичным растворением ГМ.



## Заключение

В ходе выполнения работы были получены пленки хитозана и его смесей с глюкоманнаном в различных соотношениях компонентов и разных модификациях (солевой термообработанной и основной термообработанной).

Установлено, что выдерживание пленок в растворах норвалина, глицина и их смеси сопровождается увеличением геометрических размеров образцов. При этом, наибольшее изменение объема проявляют термомодифицированные солевые пленки хитозана до ~480%, а термомодифицированные основные пленки хитозана с добавлением глюкоманнана до ~140%. Высказано предположение, что изменение объема исследуемых пленочных образцов обусловлено хемомеханическими свойствами материала в следствие перехода энергии химического взаимодействия в механическое движение за счет формирования водородных связей кислота - хитозан.

Исследовано набухание пленок в растворах эффекторов, в жидкой воде и ее паровой фазе. Показано, что кривые сорбции всех исследуемых образцов подчиняются закону Фика, однако отличаются временем достижения равновесной степени набухания и количеством поглощенных паров. Наибольшая степень (~422%) и скорость ( $V_{\text{сорб}} = 18.5 \cdot 10^3$  %/ч) набухания образцов реализуется в жидкой водной среде. В растворах эффекторов степень (~86%) и скорость сорбции ( $V_{\text{сорб}} = 449$  %/ч) в 3-5 раз меньше, а в парах воды реализуемые значения соответствуют стандартной гидрофильности исходного порошка хитозана (сорбция не превышает 3%, а  $V_{\text{сорб}}$  составляет 3.8 %/ч). Увеличение содержание глюкоманнана в пленке повышает гидрофильность образцов.

### Список литературы

1. Behl M., Lendlein A. Triple-shape polymers //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Т. 20. – №. 17. – С. 3335-3345.
2. Dai L. Intelligent macromolecules for smart devices: from materials synthesis to device applications. – Springer Science & Business Media, 2004.
3. Yang W. et al. Synthesis of hollow polyaniline nano-capsules and their supercapacitor application //Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 272. – С. 915-921.
4. Nakahata M. et al. Redox-generated mechanical motion of a supramolecular polymeric actuator based on host–guest interactions //Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Т. 52. – №. 22. – С. 5731-5735.
5. Ye X. et al. Condensed state structure and biocompatibility of the konjac glucomannan/chitosan blend films //Carbohydrate Polymers. – 2006. – Т. 64. – №. 4. – С. 532-538.



24.06.2021