

МИНОБРНАУКИ 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 гидрогелей синтетических и природных
полимеров**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 412 группы
направления

04.03.01 «Химия»

Института химии

Шантроха Дениса Александровича

Научный руководитель,
заведующий кафедрой,
д.х.н., профессор

А.Б. Шиповская

Саратов 2023

Введение

Водорастворимые природные полисахариды вызывают большой интерес, поскольку обладают уникальными физико-химическими характеристиками, такими как биоразлагаемость, отсутствие токсичности, гипоаллергенность и др. Гидрогели на основе этих биополимеров активно внедряются в промышленность, сельское хозяйство, производство косметических средств и медицину [1, 2]. В настоящее время проводится большое число исследований касательно применения гидрогелей на основе глюкоманнана и ксантана в качестве повязок для ран, трансдермальных систем для доставки лекарств, так как трехмерная пространственная сетка гидрогеля способна обеспечивать контролируемое высвобождение действующего вещества, сохраняя структурную целостность в различных физиологических условиях.

Также перспективным направлением является получение гидрогелей привитых полисахаридов с боковыми ответвлениями из синтетических полимерных цепей. Это позволяет получать материалы, совмещающие в себе и высокие механические свойства, что свойственно синтетическим полимерам, и биологически ценные свойства, например, биodeградируемость.

Целью работы является получение и исследование свойств гидрогелей на основе синтетических и природных полимеров.

Задачи:

1. Исследование гидродинамических свойств смесей глюкоманнана с ксантаном.
2. Оценка времени гелеобразования и прочностных свойств гидрогелей на основе глюкоманнана и ксантана в широком диапазоне составов.
3. Получение и исследование равновесной степени водонабухания гидрогелей привитых сополимеров хитозана и акриловой кислоты

Исходными реагентами служили: коммерческий образец полисахарида растительного происхождения глюкоманнана (GM, камедь

конжаковая, ООО «Успех», Китай) со средневязкостной молекулярной массой ≈ 1600 кДа; коммерческий образец полисахарида бактериального происхождения ксантана (XG, камедь ксантановая, ООО «Успех», Китай) со средневязкостной молекулярной массой ≈ 1900 кДа; хитозан (производство ООО «АКРИПОЛ» г. Саратов, партия №5) с молекулярной массой 303 кДа и степенью деацетилирования 79,0%; акриловая кислота марки «Л» с массовой долей основного вещества не менее 99,6%; NaOH ГОСТ 4328-77 квалификации «ХЧ», натрий тетраборнокислый $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 4199-76 (ТБН, ЗАО «Реахим», РФ); хлорид натрия (NaCl, ЗАО «База химреактивов №1», РФ); этиловый спирт (ЗАО «РФК», РФ); дистиллированная вода с $\text{pH} = 6.5 \pm 0.5$.

Объектами исследования служили смесевые системы на основе водных растворов GM и XG без и с добавками NaCl или ТБН в различных соотношениях компонентов, полученные на их основе гидрогели, а также гидрогели хитозана с акриловой кислотой.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из списка обозначений и сокращений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка используемых источников, техники безопасности и приложений. Работа изложена на 44 страницах, насчитывает 18 рисунков, 5 таблиц, 29 источников.

Основное содержание работы

1. Исследование гидродинамических свойств смесей водных и солевых растворов глюкоманнана и ксантана.

На первом этапе исследовали гидродинамические свойства растворов индивидуальных полимеров, а также смесей водных и солевых растворов GM:XG в объёмных соотношениях 9:1, 5:5 и 1:9 (CGM+CXG=0.6 г/дл). Полученные данные показывают наличие полиэлектролитного эффекта в водных растворах смесей GM:XG, что объясняется наличием большого числа ионогенных групп у XG, а значения числа вязкости растворов имеют «положительное отклонение» от аддитивности. Исходя из полученных данных наиболее сильное набухание клубков наблюдалось при объёмном соотношении 9:1 GM:XG, что можно объяснить возможностью к самоассоциации между их макромолекулами, которая происходит тяжелее в диапазоне составов 1:9-5:5 GM:XG из-за сильных конформационных затруднений, в этом случае макромолекулы образуют сетчатую структуру, взаимодействия с макромолекулами глюкоманнана слабы. При добавлении к смесям противоионов наблюдается поджимание макромолекулярных клубков, в меньшей степени для глюкоманнана. Однако даже смеси 9:1 GM:XG показывают снижение числа вязкости.

2. Определение оптимальной концентрации сшивающего агента для получения гидрогелей

Предварительно исследовали влияние концентрации сшивающего агента (водный 10% раствор ТБН) на гелеобразование и структуру гидрогелей. Качественную оценку полученных образцов проводили по двум критериям: формоустойчивость и однородность. В диапазоне концентраций 0.4-0.5% гелеобразования не происходило, оптимальные образцы гидрогелей получены при концентрации сшивающего агента 0.7 масс.%, образец однороден и сохраняет форму, при дальнейшем увеличении концентрации получались неоднородные образцы с локальными сшивками в объеме.

3. Определение упруго-пластических параметров гидрогелей на основе глюкоманнана и ксантана

Гидрогели получали в кювете смешением исходных водных растворов полисахаридов GM и XG с одинаковой концентрацией полимера ($C = 0.2 - 0.5$ масс.%) при объемных соотношениях: 9:1, 8:2, 7:3, 5:5, 3:7, 2:8 и 1:9. В раствор помещается рифленая пластина на фиксированном расстоянии от дна кюветы (1 см), после чего добавляется ТБН в количестве $СТБН=0.7\%=const.$ После образования геля кювета фиксировалась в зажиме разрывной машины. По результатам эксперимента видно, что увеличение содержания GM в гелеобразующей системе снижает время гелеобразования, а также увеличивает величину растягивающе-сдвигового напряжения. В диапазоне объемных соотношений GM:XG 5:5-9:1 происходит резкое увеличение прочностных свойств, из чего можно сделать вывод, что основной вклад в механические свойства гидрогелей привносит сшивка макромолекул глюкоманнана тетраборатом натрия, а также за счет самоассоциации между макромолекулами ксантана и глюкоманнана, которые в меньшей мере затруднены с уменьшением концентрации ксантана. Наилучшим механическим свойствам отвечали гидрогели состава GM:XG 9:1.

4. Получение гидрогелей на основе солянокислого хитозана с акриловой кислотой.

По результатам предварительным экспериментов было выяснено, что диапазон концентрации $[ХТЗ \cdot НСl]=0,1-2,0\%$, обеспечивает получение устойчивых сшитых привитых сополимеров. Степень равновесного водопоглощения растворимая часть закономерно снижалась с увеличением концентрации ХТЗ. При переводе карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты в карбоксилатные, путем нейтрализации со щелочью, происходит увеличение равновесной степени водопоглощения вследствие полиэлектролитного эффекта. Полученные химические гидрогели достигают равновесного набухания в водных растворах, которое в основном зависит от плотности сшивки, они не гомогенны, так как содержат области низкого

набухания воды и высокой плотности сшивки (кластеры), которые распределены внутри областей с высокой степенью набухания и низкой плотностью сшивки (растворимая часть). Гидрогели обладают значительной механической устойчивостью и сохраняют форму

Заключение

Исследованы свойства гидрогелей на основе смесей глюкоманнана и ксантана, а также гидрогелей на основе привитого сополимера хитозана с акриловой кислотой.

Исследованы гидродинамические свойства исходных растворов полисахаридов глюкоманнана и ксантана, их смесей в широком диапазоне составов; Выяснено, что в водных смесях глюкоманнан:ксантан имеет место полиэлектролитный эффект. При этом наиболее разбухшие макро клубки реализуются при объемном соотношении компонентов 9:1, что связано с самоассоциацией между макромолекулами глюкоманнана и ксантана.

Показано, что увеличение содержания глюкоманнана в гелеобразующей системе снижает время гелеобразования и повышает прочностные характеристики полученных гидрогелей. Наилучшие упруго-пластические характеристики получены для гидрогелей глюкоманнан:ксантан состава 9:1.

С использованием привитой полимеризации получены гидрогели хитозана и акриловой кислоты. Образцы гидрогелей обладают значительной механической устойчивостью. Степень равновесного водопоглощения и растворимая часть возрастают с уменьшением содержания хитозана в сополимере.