

УДК 544.023

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА КІНЕТИКИ НАБРЯКАННЯ ХІТОЗАНОВИХ ПЛІВОК****Т. В. Солодовнік\*, Ю. М. Куриленко\*, О. В. Єгорова\***

В статті представлені результати дослідження термічного впливу на структуру та кінетику набрякання хітозанових плівок. Доведений значний вплив рН розчинів на вологопоглинаючу здатність та розчинність плівок на основі хітозану.

**Ключові слова:** хітозан, хітозанові плівки, кінетика набрякання, ступінь набрякання, морфологічна структура.

**Вступ**

Створення та використання плівок на основі природного амінополісахариду хітозану, який є біосумісним, нетоксичним, а також має протизапальні, плівкоутворювальні властивості, здатний до біодеструкції, може посилювати регенеративні процеси, є актуальним питанням при розробці плівкових матеріалів для медицини, косметології, харчовій промисловості, біоінженерії, а також при виготовленні біосумісних покриттів медичного обладнання [1,2].

Інформація про одержання та дослідження хітозанових плівок зустрічається в роботах багатьох авторів [3-6]. Автори [7] одними з перших дослідили структуру хітозанових плівок, які отримували розчиненням полімеру в 6-мас.% розчині ацетатної кислоти з послідовним випаровуванням розчинника та переведенням плівок із сольової форми (С-форми) в форму поліоснов (О-форму). Хітозанові плівки прозорі, однорідні, гнучкі та щільні [1,10], а також характеризуються досить стабільними механічними властивостями [8,9]. Значний вплив на властивості хітозанових плівок чинить морфологічна структура полімеру, його молекулярна маса, походження хітозану, ступінь деацетилювання (СД), спосіб формування плівок, наявність вільних аміногруп а також тип розчинника, який використовують для приготування розчинів хітозану [3,4,11,12].

Метою даної роботи є отримання плівок на основі хітозану та дослідження впливу температурної обробки на їх структуру та кінетику набрякання.

**Експериментальна частина**

Для виготовлення плівок сухим способом використовували хітозан ( $\beta$ -(1-4)-2-аміно-2-дезоксид-Д-глікополісахарид) молекулярної маси 200 кДа зі ступенем деацетилювання 82% виробництва ЗАТ «Біопродрес», Росія (рис.1).

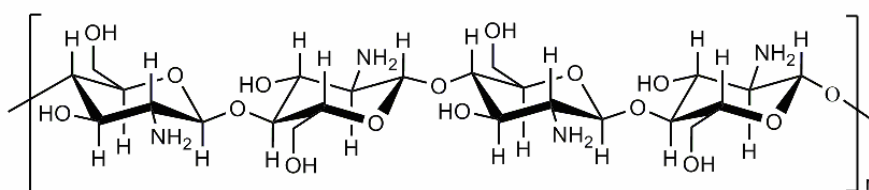


Рисунок 1. Структурна формула хітозану

Формувальні розчини готували на основі 2% розчину хітозану в 2% водному розчині ацетатної кислоти при перемішуванні на магнітній мішалці впродовж 15 хвилин. Формування плівок здійснювали в чашках Петрі. Розрахунок маси розчину ( $m$ ), необхідної для виготовлення плівок товщиною близько  $40 \pm 2$  мкм проводили за відомою формулою [13]:

$$m = \frac{S \cdot h \cdot \rho}{c}$$

\* Черкаський державний технологічний університет

де  $S$  – площа підложки,  $\text{см}^2$ ;  $h$  – товщина плівок,  $\text{см}$ ;  $\rho$  – густина полімеру,  $\text{г}/\text{см}^3$  (для хітозану  $1,44 \text{ г}/\text{см}^3$ );  $c$  – концентрація розчину  $\text{г}/\text{г}$ ;

Плівки висушували при кімнатній температурі  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  впродовж 72 годин. Для видалення залишкової кислоти та переведення плівок з сольової форми хітозан ацетату в основну форму плівки витримували в 2М розчині NaOH впродовж однієї години, після чого проводили промивання дистильованою водою до нейтрального середовища та висушували на поліетиленовій підложці. Термічне прогрівання плівок проводили в сушильній шафі при  $95^\circ\text{C}$  впродовж 1-3-х годин.

Кінетику набрякання досліджували ваговим методом на аналітичних терезах у буферних розчинах з рН: 1,1; 5,5; 6,86. Для аналізу використовували зразки плівок масою  $0,01 \pm 0,003 \text{ г}$ . Часовий інтервал від 1 до 60 хвилин. Ступінь набрякання ( $\alpha$ ) розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

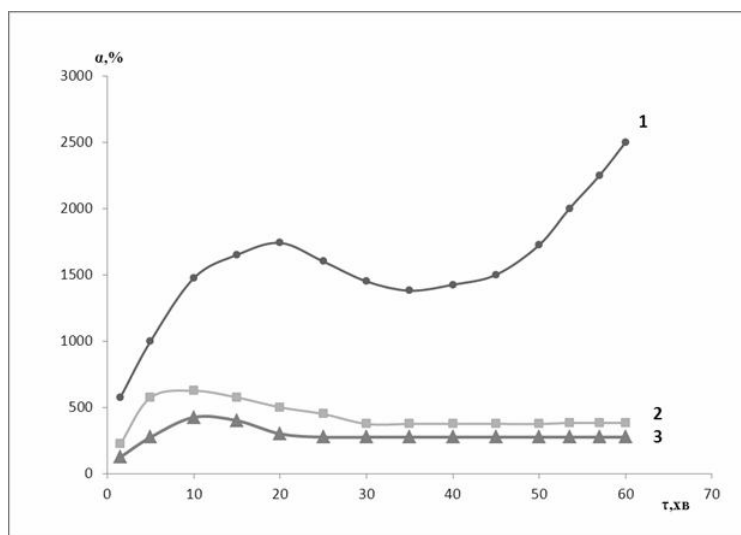
де  $m_0$  – маса плівки до набрякання,  $\text{г}$ ;  $m$  – маса плівки після набрякання,  $\text{г}$ .

Будували графічні залежності ступеню набрякання від часу та за кінетичними кривими визначали рівноважне значення ступеню набрякання ( $\alpha_{\text{рів}}$ ).

ІЧ-спектри зразків записували на спектрофотометрі «Perkin Elmer Spectrum» у діапазоні  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  у вигляді таблеток з KBr.

### Результати та їх обговорення

Всі отримані зразки плівок в сольовій формі однорідні та прозорі, товщина їх складає  $40 \pm 2 \text{ мкм}$ . Набрякання хітозанових плівок в С-формі описується кривими набрякання (рис.2). Необмежене набрякання хітозанових плівок характерне в розчині з рН=1.1. Максимум на кривій 1 характеризує утворення студня, який при подальшому набряканні повністю розчиняється (рис.2, крива 1). При рН=5.5 та 6.86 вигляд кривих характеризує процес обмеженого набрякання, значення ступеня набрякання досягає максимуму, макромолекули хітозану поглинають розчинник, але в ньому не розчиняються (рис 2., криві 2 і 3).

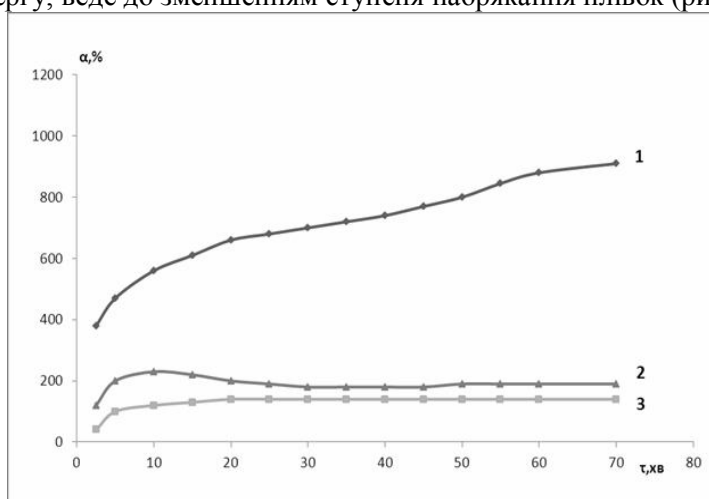


**Рисунок 2.** Залежність ступеню набрякання хітозанових плівок в С-формі (Хан-С) від часу набрякання: 1 – рН=1.1; 2 – рН=5.5; 3 – рН=6.86

Зменшення рН призводить до збільшення ступеня набрякання і це, на нашу думку, відбувається в наслідок іонізації аміногруп хітозану в кислому середовищі, яка веде до збільшення густини заряду на молекулярному ланцюзі, тобто ланцюг розгортається завдяки відштовхуванню між однойменно зарядженими ланками. А при рН=5.5 та 6.86 ланцюги хітозану набувають компактної конформації, що пояснює зменшення ступеня набрякання.

Витримування хітозанових плівок в 2М розчині лугу супроводжується переведенням їх з С-форми в О-форму, що призводить до значного збільшення густини упаковки макромолекул

хітозану з відповідним зменшенням доступності хітозанових ланок для взаємодії з розчинником, а це, в свою чергу, веде до зменшенням ступеня набрякання плівок (рис.3).



**Рисунок 3.** Залежність ступеню набрякання хітозанових плівок в О-формі (Хан-О) від часу набрякання: 1 – рН=1.1; 2 – рН=5.5; 3 – рН=6.86

Значно менше набрякання плівок в О-формі, в порівнянні з сольовими плівками, є безумовно їх перевагою, що надає можливість для більш тривалого використання. Але механічні властивості таких плівок, в більшості випадків, не відповідають вимогам до їх застосування, а саме, висока жорсткість, низька міцність та недостатня еластичність. Крім того, низька вологопоглинаюча здатність призводить до зменшення сорбційної властивості відносно рідких розчинів, що зменшує їх практичне застосування, наприклад, як медичних перев'язувальних матеріалів, що поглинають рановий екссудат.

Дані, наведені в таблиці, свідчать про те, що термічна обробка хітозанових плівок впродовж 1 години при температурі 95<sup>0</sup>С призводить до зменшення ступеня набрякання плівок як в С-формі так і в О-формі. Ці спостереження вказують на те, що зміни в макромолекулах хітозану, які відбуваються під впливом температури, або знижують вміст аміногруп, або зменшують здатність іонізованих молекул до конформаційних перетворень.

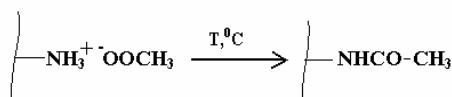
**Таблиця.** Вплив температури та рН розчинів на рівноважний ступінь набрякання хітозанових плівок в С- та О-формі

рН	Рівноважний ступінь набрякання ( $\alpha_{p_{iv}}$ )			
	Хан-С*	Хан-С-Т**	Хан-О*	Хан-О-Т**
1.1	—	—	—	—
5.5	375	280	200	175
6.86	250	170	150	95

\* - зразки хітозанових плівок до термообробки;

\*\* - зразки хітозанових плівок після термообробки при 95<sup>0</sup>С впродовж 1-ї години.

На нашу думку, термічна обробка плівок на основі хітозану супроводжується не тільки видаленням зв'язаної аміногрупами ацетатної кислоти, але і сприяє процесу амідування з утворенням хітинових ланок, що веде до упорядкування структури та зменшення розчинності плівок [14-16]. Наведена на рис. 4 схема реакції пояснює причини гідрофобізації хітозанових плівок після термообробки.



**Рисунок 4.** Схема реакції амідування хітозанових плівок в С-формі

Факт хімічних перетворень при дії температури для хітозанових плівок можна простежити за змінами, які відбуваються в ІЧ-спектрах (рис.5, рис.6). При збільшенні тривалості прогрівання

плівок в С-формі спостерігається зниження інтенсивності широкої смуги поглинання карбоксилат іонів (1565-1580), яка перебиває смугу поглинання аміногруп (1569  $\text{cm}^{-1}$ ). Спостерігається зростання смуги амід I (1660  $\text{cm}^{-1}$ ) та утворення «плеча» смуги амід II (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис.5).

Проходження реакції переходу з С-форми в О-форму підтверджується появою інтенсивної смуги поглинання в ІЧ-спектрі при довжині хвилі 1596  $\text{cm}^{-1}$ , що характерна для аміногруп (Рис. 6).

При прогріванні плівок в О-формі спостерігається накопичення амідних груп. Зі зростанням температури спостерігається зменшення інтенсивності піка деформаційних коливань аміногруп (1596  $\text{cm}^{-1}$ ) та збільшення інтенсивності смуг амід I (1680  $\text{cm}^{-1}$ ) та амід II (1546  $\text{cm}^{-1}$ ). В області валентних коливань гідроксильних і аміногруп (2930-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) при прогріванні відбувається перерозподілення інтенсивності поглинання зі зміщенням максимуму в область менших довжин хвиль.

### Висновки

Таким чином, хітозанові плівки в сольовій формі характеризуються високим ступенем набрякання в кислому середовищі, яке призводить до поступового їх розчинення. При рН=5,5 та 6,8 вигляд кривих характеризує процес обмеженого набрякання, значення ступеня набрякання досягає максимуму, макромолекули хітозану поглинають розчинник, але в ньому не розчиняються.

Переведення плівок з сольової форми в основну призводить до зменшення ступеня набрякання, що сприяє подовженню тривалості використання плівок в О-формі, але їх механічні властивості погіршуються. До того ж низька вологопоглинаюча здатність веде до зменшення сорбційних властивостей відносно рідких розчинів, що звужує ряд областей практичного застосування плівок в О-формі.

При температурному впливі на хітозанові плівки в С- та О-формі спостерігається зменшення ступеня набрякання незалежно від рН середовища. Дослідження плівок ІЧ-спектроскопічним методом підтверджує, що під дією температури в плівках відбувається процес амідунання, який сприяє помітному упорядкуванню структури та зменшенню розчинності плівок.

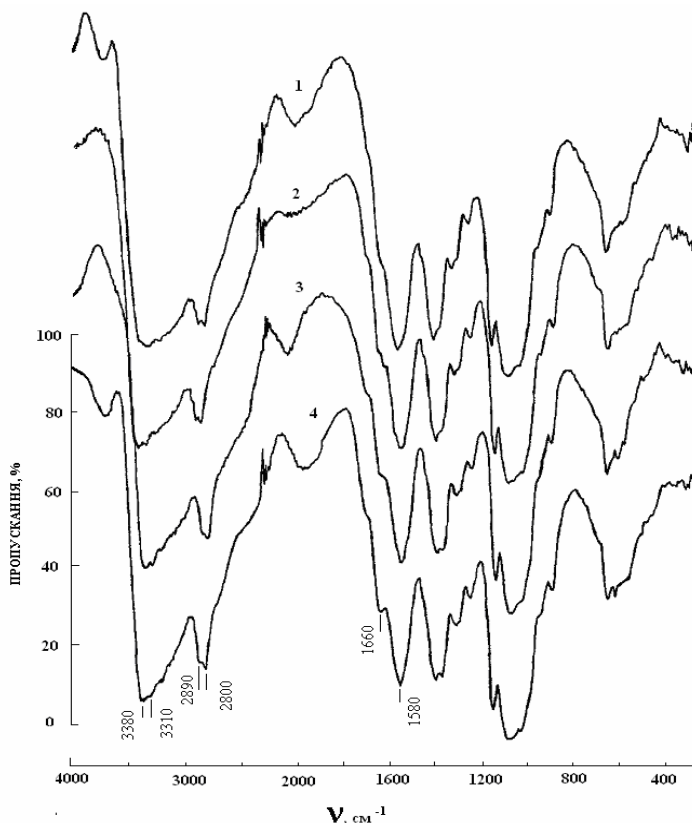
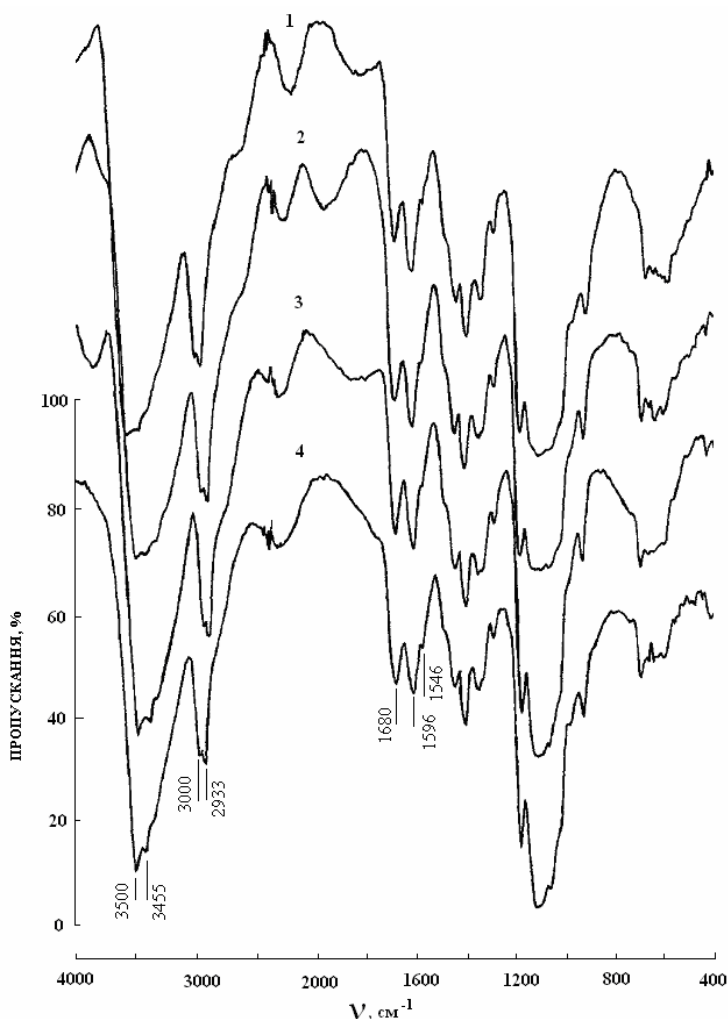


Рисунок 5. ІЧ-спектри плівок в С-формі до (1) та після прогріву при 95<sup>0</sup>С в продовж 1 години (2), 2 годин (3) і 3 годин (4)



**Рисунок 6.** ІЧ-спектри плівок в О-формі до (1) та після прогріву при 95<sup>0</sup>С в продовж 1 години (2), 2 годин (3) і 3 годин (4)

### Литература

1. Muzzarelli R. A. A. In: Chitin. – London : Pergamon press Ltd., 1977. – 143 p.
2. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журнал. – 2001.- №1.- С. 51-56.
3. Butler B. L., Vergano P. J., Testin R. F. and other. Mechanical and barrier properties of edible chitosan film as affected by composition and storage // Journal of food science. – 1996. – Vol. 61(5). – P. 953–961.
4. Chen R. H., Hwa H. D. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane // Carbohydrate polymers. – 1996. – Vol. 29. – P. 353–358.
5. Singh D. K., Ray A. R. Characterization of grafted chitosan films // Carbohydrate polymers. – 1998. – Vol. 36. – № 2-3. – P. 251–255.
6. Begin A., Van Calsteren M.-R. Antimicrobial films produced from chitosan // Carbohydrate polymers. – 1999. – Vol. 26. – № 1. – P. 63–67.
7. Каймин И.Ф., Озолия Г.А., Плиско Е.А. Исследование температурных переходов хитозана // Высокомолек. соед. – 1980.- Т.2, №1.- С.151-156.
8. Hoagland P. D., Parris N. Chitosan/pectin laminated films // Journal of agriculture and food chemistry. – 1996. – Vol. 44. – № 7. – P. 1915-1919.
9. Kittur F. S., Kumar A. B. V., Tharanathan R. N. Low molecular weight chitosans-preparation by depolymerization with Aspergillus niger pectinase, and characterization // Carbohydrate Research. – 2003. – Vol. 338. – № 12. – P. 1283–1290.

10. Hirano S., Tokura S. Chitin and Chitosan // Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan. – Sapporo, 1982. – 254 p.
11. Samuels R. J. Solid state characterization of the structure of chitosan films // Journal of polymer science: polymer physics edition. – 1981. – Vol. 19. – № 7. – P. 1081–1105.
12. Lim L. Y., Wan L. S. C. Heat treatment of chitosan films // Drug development and industrial pharmacy. – 1995. – Vol. 21. – № 7. – P. 839-846.
13. Зоткин, Г.А. Вихорева, А.С. Кечекьян. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолек. соед. - 2004. - Т.46, №2. - С.359-364.
14. Бузинова Д.А., Шиповская А.Б. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана // Известия Саратовского университета. -2008. Т. 8, Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. - С.42-46.
15. Кулиш Е.И., Резяпова Н.Р., Мударисова Р.Х. и др. Термически модифицированные пленки на основе хитозана и антибиотиков цефалоспоринового ряда // Весник Башкирского университета. - 2009. - Т 14, №2. - С. 377-380.
16. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Володина В.П., Колесов С.В. Биodeградация пленочных полимерных покрытий на основе хитозана // Весник Башкирского университета. - 2008. - Т 13, №1. - С. 23-26.

### References

1. Muzzarelli R. A. A. In: Chitin. - London : Pergamon press Ltd., 1977. - 143 p.
2. Gal'brayh L.S. Hitin i hitozan: stroenie, svoystva, primeneniye // Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal. - 2001.- №1.- С. 51-56.
3. Butler B. L., Vergano P. J., Testin R. F. and other. Mechanical and barrier properties of edible chitosan film as affected by composition and storage // Journal of food science. - 1996. - Vol. 61(5). - P. 953-961.
4. Chen R. H., Hwa H. D. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane // Carbohydrate polymers. - 1996. - Vol. 29. - P. 353-358.
5. Singh D. K., Ray A. R. Characterization of grafted chitosan films <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861797002609>> // Carbohydrate polymers. - 1998. - Vol. 36. - № 2-3. - P. 251-255.
6. Begin A., Van Calsteren M.-R. Antimicrobial films produced from chitosan <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813099000641>> // Carbohydrate polymers. - 1999. - Vol. 26. - № 1. - P. 63-67.
7. Kaymin I.F., Ozolinya G.A., Plisko E.A. Issledovanie temperaturny'h perehodov hitozana // Vy'sokomolek. soed. - 1980.- Т.2, №1.- С.151-156.
8. Hoagland P. D., Parris N. Chitosan/pectin laminated films // Journal of agriculture and food chemistry. - 1996. - Vol. 44. - № 7. - P. 1915-1919.
9. Kittur F. S., Kumar A. B. V., Tharanathan R. N. Low molecular weight chitosans-preparation by depolymerization with Aspergillus niger pectinase, and characterization // Carbohydrate Research <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086215>>. - 2003. - Vol. 338. - № 12. - P. 1283-1290.
10. Hirano S., Tokura S. Chitin and Chitosan // Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan. - Sapporo, 1982. - 254 p.
11. Samuels R. J. Solid state characterization of the structure of chitosan films // Journal of polymer science: polymer physics edition. - 1981. - Vol. 19. - № 7. - P. 1081-1105.
12. Lim L. Y., Wan L. S. C. Heat treatment of chitosan films // Drug development and industrial pharmacy. - 1995. - Vol. 21. - № 7. - P. 839-846.
13. Zotkin, G.A. Vihoreva, A.S. Kechek'yan. Termomodifikaciya hitozanovy'h plenok v forme soley s razlichny'mi kislotami // Vy'sokomolek. soed. - 2004. - Т.46, №2. - С.359-364.
14. Buzinova D.A., SHipovskaya A.B. Sorbcionny'e i baktericidny'e svoystva plenok hitozana // Izvestiya Saratovskogo universiteta. -2008. Т. 8, Ser. Himiya. Biologiya. E`kologiya, vy'p. 2. - С.42-46.

15. Kulish E.I., Rezyapova N.R., Mudarisova R.H. i dr. Termicheski modificirovanny'e plenki na osnove hitozana i antibiotikov cefalosporinovogo ryada // Vesnik Bashkirskogo universiteta. - 2009. - T 14, №2. - S. 377-380.
16. Kulish E.I., Chernova V.V., Volodina V.P., Kolesov S.V. Biodegradaciya plenochny'h polimerny'h pokry'tiy na osnove hitozana // Vesnik Bashkirskogo universiteta. - 2008. - T 13, №1. - S. 23-26.

*Поступила в редакцию 25 декабря 2012 г.*

Т. В. Солодовник, Ю. Н. Куриленко, О. В. Егорова. Исследование структуры и кинетики набухания хитозановых пленок.

В статье представлены результаты исследования термического воздействия на структуру и кинетику набухания хитозановых пленок. Доказано существенное влияние pH растворов на влагопоглощающую способность и растворимость пленок на основе хитозана.

**Ключевые слова:** хитозан, хитозановые пленки, кинетика набухания, степень набухания, морфологическая структура.

T. V. Solodovnik, Y. N. Kurylenko, O. V. Egorova. Investigation of the structure and kinetics of swelling chitosan films.

The paper presents the results of study of the thermal effects on the structure and kinetics of swelling chitosan films. It demonstrates a significant effect of pH in solutions on the moisture-absorbing ability and solubility of chitosan films.

**Key words:** chitosan, chitosan film, kinetics of swelling, degree of swelling, morphological structure.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).