

## **Физико-механические свойства пластифицированных хитозановых пленок**

А. А. Шульга\*, А. В. Васильев, Е. И. Кулиш

*Башкирский государственный университет*

*Россия, г. Уфа, 450076, улица Заки Валиди, 32.*

*\*Email: schulga.alexandra2017@yandex.ru*

Работа посвящена изучению возможности пластифицирования хитозановых пленок глицерином с целью улучшения их деформационно-прочностных характеристик. Показано, что добавление глицерина в процессе приготовления пленок в количестве 10–50% масс. позволяет в значительной мере повысить эластичность пленочных образцов. При большем содержании глицерина в пленке наблюдается резкое снижение прочностных показателей полимера.

**Ключевые слова:** хитозан, пленки, пластификатор, глицерин, разрывное напряжение, разрывное удлинение.

В настоящее время одним из актуальных направлений комбустологии является создание эффективных пленочных покрытий на раны и ожоги. Современное раневое покрытие должно отвечать целому ряду требований, среди которых биосовместимость с тканями организма, способность к биоразложению, хорошая влагопоглощающая способность и т.д. Особое внимание обращается на физико-механические характеристики пленочных образцов[1].

Из всего многообразия защитных покрытий, согласно литературным источникам и патентным данным, для этой цели наиболее подходящими являются пленки, полученные из биосовместимых природных или искусственных полимеров, а также их композиций. Например, очень перспективным является полимер хитозан (ХТЗ), получаемый из биополимера хитина, который сочетает в себе широкий спектр разнообразных свойств. ХТЗ нетоксичен, биосовместим с тканями живых организмов, обладает бактериостатическими свойствами, является высокоэффективным сорбентом и др. [2] На основе ХТЗ и его композиций с другими полимерами в последние годы разрабатываются огромное число препаратов для медицины, в том числе и пленочных [3–7]. К сожалению, деформационно-прочностные свойства пленок ХТЗ и пленочных материалов на его основе не являются удовлетворительными. Пленки ХТЗ являются хрупкими, что затрудняет их применение в медицине и снижает лечебный эффект. К сожалению, ни варьирование молекулярной массы [8–9], ни концентрации ХТЗ в растворе для формования пленок, ни концентрации уксусной кислоты используемой в качестве растворителя фактически не сказывается на величине разрывного удлинения – она в любом случае не превышает 10% [10–11]. В этой связи актуальны

новые подходы к созданию современных лечебных высокоэластичных пленок из ХТЗ, которые очевидно, не возможны без использования пластификаторов.

Таким образом, целью данной работы стало изучение возможности пластифицирования хитозановых пленок с целью улучшения их деформационно-прочностных характеристик.

В работе использовали образец ХТЗ (ТУ 9289–067–00472124–03) производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия) со степенью деацетилирования 82%. Растворителем ХТЗ служила 1% уксусная кислота. Концентрация ХТЗ в растворе составляла 1% масс. Значение характеристической вязкости ХТЗ в 1% уксусной кислоте при 25°C, определенное методом Баранова, составляло 22.6 дл/г. В качестве пластификатора в данной работе был выбран глицерин, который вводился в пленку в процессе приготовления в количестве от 10 до 50% по массе по отношению к массе ХТЗ. Пленка формировалась на поверхности чашки Петри. Толщина пленок составляла 0.1 мм. Деформационно-прочностные свойства пленок изучали на разрывной машине SHIMADZU AUTOGRAPH AGS-X, 5 kN. Скорость изменения деформации 1 мм в минуту. Относительное удлинение при разрыве (☒) рассчитывали с учетом первоначальной длины пленочного образца, взятого на испытание, и выражали в процентах. Значения относительного удлинения при разрыве являлись средними арифметическими из 3-х параллельных измерений [12].

Хорошо известно, что пластификаторами называются вещества, способные смещать температуру стеклования полимеров в область более низких температур. Однако пластификаторы вводят не только для снижения температуры стеклования, но и для снижения модуля упругости, повышения эластичности, т.е. деформируемости материала при воздействии механических усилий во всех трех физических состояниях. Как показали проведенные исследования, введение глицерина в процессе формования пленок приводит к значительному улучшению их физико-механических характеристик. Например, из рисунка 1 хорошо видно, что исходная пленка непластифицированного полимера ведет себя как типичное хрупко разрушающееся тело. Значение разрывного удлинения не превышает 4–5%. Этого совершенно недостаточно, если идет речь о создании защитных раневых покрытий.

Введение пластификатора в определенном количестве в пленку приводит к улучшению ее деформационно-прочностных показателей. Из рисунка 1 видно, что увеличения содержания глицерина в пленке до 50% масс, сопровождается значительным ростом разрывного удлинения. Значение разрывного напряжения при этом, закономерно уменьшаются. Но, поскольку значение разрывного напряжения в любом случае остаются на уровне необходимых значений, наблюдаемое падение прочностных показателей не носит принципиальный характер. Повышение содержания глицерина в

пленке более 50% сопровождается резкой потерей ее прочности, и снять деформационно-прочностные показатели для нее не представляется возможным.

Для объяснения повышения эластичности пленок в присутствии глицерина можно применить следующие рассуждения. При растворении полимера в жидкости макромолекулы оказываются окруженными молекулами этой жидкости. Это ведет к понижению взаимодействий между макромолекулами. Но при формировании пленки растворитель испаряется, и межмолекулярное взаимодействие между цепями увеличивается. Если в процессе растворения в систему полимер-растворитель был добавлен глицерин, ситуация изменяется – учитывая высокую температуру кипения глицерина он остается в пленке даже после удаления растворителя. В результате имеет место снижение межмолекулярного взаимодействия полимер-полимер по сравнению с исходной не пластифицированной пленкой, что приводит к повышению молекулярной подвижности всей системы. Это и вызывает изменение всего комплекса свойств полимера.

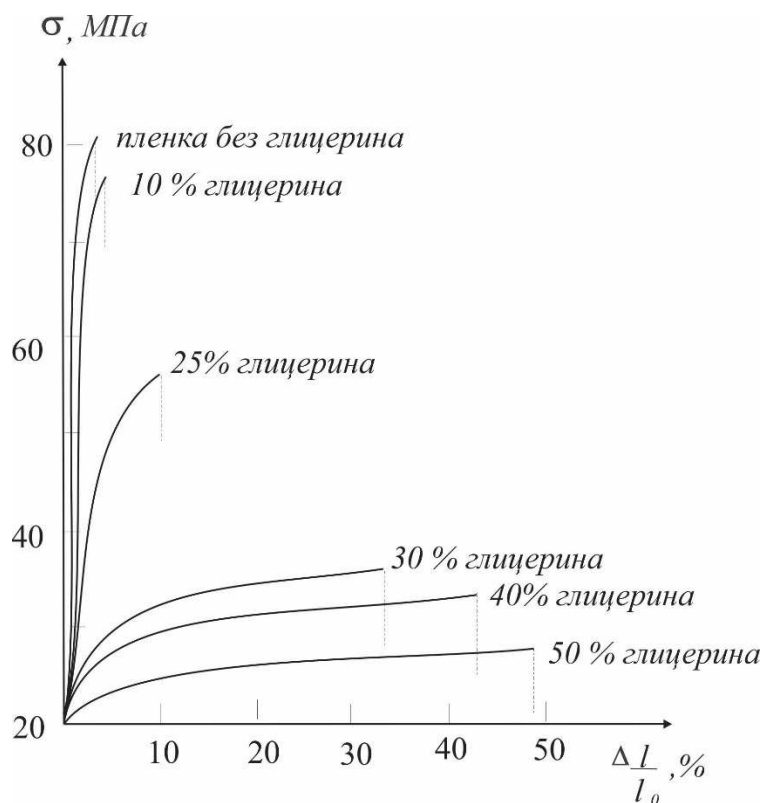


Рис. 1. Зависимость напряжение-деформация для пленок ХТЗ.

Таким образом, использование низкомолекулярного пластификатора – глицерина, вводимого в пленку ХТЗ непосредственно в процессе ее изготовления в количестве до 50% сопровождается повышением значения разрывного удлинения практически в 10 раз (с 5% до 48%). Значение разрывного напряжения при этом уменьшается в 3 раза (с

80 до 26 МПа). Это позволяет получить пленку с удовлетворительными показателями ее эластичности.

### Литература

1. Шаповалов С. Г. Современные раневые покрытия в комбустиологии // ФАРМиндекс-Практик. 2008. №8. С.38–46
2. Скрябина К. Г., Вихоревой Г. А., Варламова В. П., Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение // М.: Наука, 2002. 368 с.
3. Свидетельство об официальной регистрации базы данных №2086247; Патент РФ, Микоран – новый препарат для лечения ожогов// Алексеев А. А., Феофилова Е. П., Терешина В. М., Меморская А. С., Евтушенкова В. П., Ивановская А. Г. Микоран – новый препарат для лечения ожогов // Комбустиология. 2002. №4.
4. Свидетельство об официальной регистрации базы данных Патент РФ №2258515. Заявка на изобретение РФ №2003103087 Гелеобразные дерматопротекторные средства /Лоренз Доналд Х., Ли Конни С. (US). Зарегистрировано в Реестре баз данных от 27.06.2004.
5. Свидетельство об официальной регистрации базы данных Патент РФ №2219954, Перфорированные пленочные покрытия для лечения ран. // Кириленко Ю. К., Постнов С. Е., Решетов И. В., Чиссов В. И., Юданова Т. Н. (RU) Зарегистрировано в Реестре баз данных от 27.07.2003.
6. Свидетельство об официальной регистрации базы данных Патент РФ №2108114 Биологические композиции для лечения ран. // Фрончек Э. В., Кригер А. Г., Адамян А. А., Добыш С. В., Килимчук Л. Е., Голованова П. М. (RU) Зарегистрировано в Реестре баз данных от 10.04.2004.
7. Свидетельство об официальной регистрации базы данных Патент РФ №2270646 Гидрогелевые перевязочные средства. // Никонов Б. А., Антонов С. Ф., Золина Н. Н., Карпухина Л. Г., Парамонов Б. А. (RU) Зарегистрировано в Реестре баз данных от 02.04.2004.
8. Федосеева Е. Н., Алексеева М. Ф., Смирнова А. Л. // Вестник Нижегородск. ун-та. 2008. №5. С.58–62;
9. Федосеева Е. Н., Алексеева М. Ф., Нистратов В. П., Смирнова А. Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т.75. №7. С.42–46
10. Зоткин М. А., Вихорева Г. А., Кечебян А. С. // Высокомоле. соед. Б. 2004. Т.46. №2. С. 359–363;
11. Зоткин М. А., Вихорева Г. А., Албулов А. И. и др. // Сб. докл. междун. симп. «Композиты XXI века». Саратов: Изд-во Саратовск. гос. технич. ун-та. 2004. С.172–175
12. Свидетельство об официальной регистрации базы данных Патент РФ №2461575 Способ получения пленочного покрытия на основе хитозана и пленочное покрытие на основе хитозана.// Шиповская А. Б., Фомина В. И. (RU) Зарегистрировано в Реестре баз данных от 20.09.2012.

Статья рекомендована к печати кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ (докт. хим. наук, проф. Е. И. Кулиш)

## Physical- mechanical properties of plasticized chitosan films

A. A. Shulga\*, A. V. Vasiliev, E. I. Kulish

*Bashkir State University*

*32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Russia.*

*\*Email: schulga.alexandra2017@yandex.ru*

The work is devoted to study the possibility of plasticization of chitosan films with glycerin to improve their deformation and strength characteristics. It is shown that the addition of glycerol in the process of making films for 10–50% by weight allows to significantly increasing the elasticity of the film samples. At a higher content of glycerol in the film there is a sharp decrease of strength properties of polymer.

**Keywords:** chitosan (HTZ), the film, the plasticizer – glycerin, breaking stress, elongation at break.