

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ИОНОВ КОБАЛЬТА(II)

О.И. Цветкова

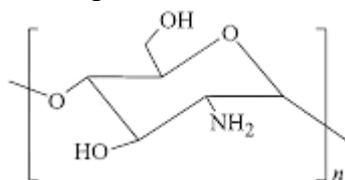
Российский университет дружбы народов, г. Москва

Полимерные плёнки на основе хитозана (CS) и катионов кобальта(II) синтезированы из раствора уксусной кислоты с добавлением желатина и глицерина, исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, термического (ТГ) анализа, изучены барьерные и антибактериальные свойства.

Ключевые слова: хитозан, комплексные соединения хитозана, комплексные соединения кобальта, биокomпозиционные материалы

Биокomпозиты – композиционные материалы, включающие в свой состав биологические материалы, которые соединены друг с другом физико-химическими связями [1]. В качестве армирующего наполнителя применяются вещества, которые обеспечивают необходимые механические характеристики получаемого материала, например металл. В качестве связующего компонента (матрицы) используют соединения органического происхождения, например биополимеры [2]. Среди природных полимеров наиболее интересным представляется хитозан, так как он широко распространён, является дешёвым и легкодоступным, а благодаря биологической совместимости с тканями человека и наличию бактерицидных свойств представляет значительный интерес для использования его в качестве матрицы биокomпозита [3]. В качестве металлоцентра можно использовать d-элементы, например, кобальт, поскольку он доступен и существуют исследования, подтверждающие, что ионы кобальта(II) и его координационные соединения характеризуются антибактериальным действием [4]. Из литературных данных известно о получении устойчивых композиционных материалов на основе хитозана и кобальта(II) [5]. Проводились эксперименты, в которых кобальтсодержащие композиты хитозана выступали в качестве высокочувствительного флуоресцентного зонда для обнаружения следов дибутилфталата [6], а также применялись как координационный катализатор в реакции полимеризации винилацетилена [7]. В литературе имеются исследования полимерных плёнок хитозана с ионами меди и серебра, которые обладают антибактериальной активностью и могут быть использованы в качестве покрытий для заживления ран или антимикробного упаковочного материала [8, 9], однако подобные исследования отсутствуют для плёнок, содержащих катионы кобальта(II). В ряде случаев введение ионов металлов в полимерную матрицу влечёт за собой улучшение некоторых физико-химических

характеристик исходных компонентов и/или появление новых свойств у получаемого материала, поэтому создание подобных биокomпозитов является практичным и экономичным решением в производстве [1]. Целью данной работы было получение и исследование новых полимерных плёнок на основе хитозана и кобальта(II).



хитозан

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовались крабовый хитозан (ООО «Биопрогресс») со средневязкостной молекулярной массой $3,7 \cdot 10^4$ и степенью ацетилирования 26 %, хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich). Остальные реактивы и растворители были закуплены в коммерческих источниках и использовались без дополнительной очистки. Плёнки получали растворением навесок 1 г хитозана и хлорида кобальта в 1 % CH_3COOH и последующего смешения этих растворов. Концентрацию металла варьировали от 0,5 до 10 % по отношению к массе входящих в состав плёнки веществ. Далее вводили 0,025 г глицерина и 0,25 г желатина. Желатин предварительно растворяли в холодной воде, затем оставляли набухнуть на 30 мин и нагревали массу в течение нескольких минут до однородной жидкости. Полученные растворы перемешивали и оставляли сохнуть в чаше Петри при 25 °С до двух недель. Синтез чистой плёнки проводился без добавления соли кобальта.

Рентгеноструктурный анализ материалов на основе хитозана проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Cu-K_α -излучения. Микрофотографии тестируемых образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5410LV, оборудованного системой INCA и детектором микроанализа EDS (Energy Dispersive XRay), работающим при 20 кВ. Термогравиметрический анализ проводили на приборе TA Instruments TGA Q500 в атмосфере воздуха с использованием скорости нагрева 10 °С / мин в диапазоне температур от 30 до 600 °С. Исследование барьерных свойств плёнок проводилось в соответствии со стандартными опубликованными процедурами [10]. Антимикробную активность плёнок против штаммов *Staphylococcus aureus* (RCMB 010027), *Escherichia coli* (RCMB 05096) изучали по зоне ингибирования диска. Агар (10 мл) инокулировали 200 мкл бактериальной культуры, содержащей ~ 108 КОЕ / мл бактерий. Тестовые диски были размещены на бактериальных газонах. Планшеты инкубировали при 27 °С в течение 24 часов. Диаметр зоны подавления измеряли штангенциркулем.

Результаты и их обсуждение

Полученные образцы на основе хитозана и кобальта(II) представляют собой полимерные плёнки розового цвета, обладающие гладкой поверхностью и хорошей эластичностью. Для оценки поверхности и структуры плёнок были сняты СЭМ-изображения, которые представлены на рис. 1. В качестве эталонного образца была снята чистая плёнка, поверхность которой ровная, однородная, без вкраплений. При добавлении в плёнку кобальта(II) можно заметить признаки неоднородности поверхности. С повышением концентрации металла увеличивается количество вкраплений, у плёнки с 10%-ным содержанием кобальта(II) обнаружена сильно выраженная бугристая поверхность. Такая плёнка, вероятно, мало пригодна для использования и будет обладать плохими механическими и барьерными свойствами. Предполагается, что данное наблюдение связано с увеличением концентрации металла. Кобальт образует устойчивые и стабильные комплексы с хитозаном, т. к. хитозан является одним из самых мощных хелаторов [7] и, скорее всего, эти комплексы в свою очередь образуют агрегаты, приводящие к наблюдаемой бугристости поверхности плёнки.

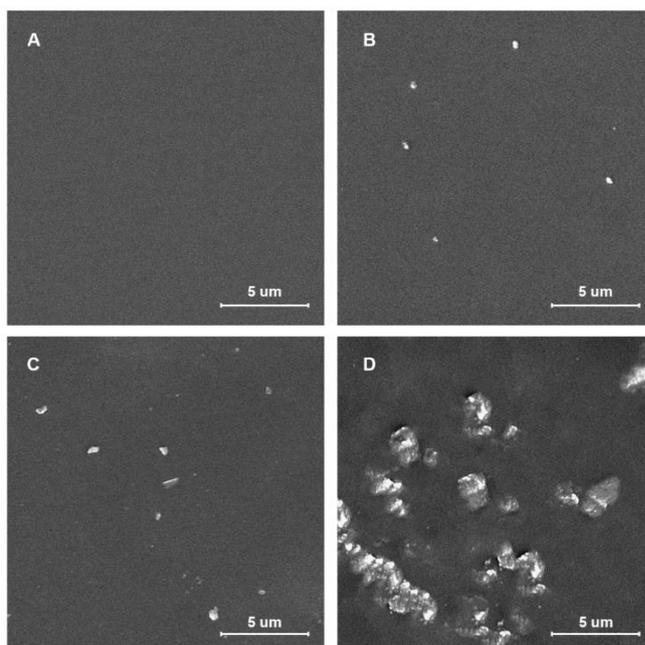
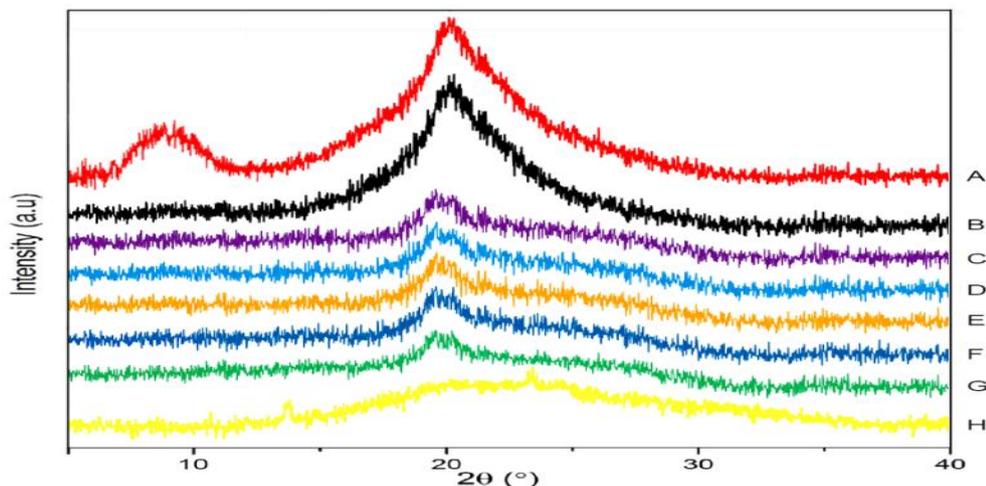


Рис. 1. СЭМ-изображение: А – чистая плёнка, В – 3 % Co(II), С – 5 % Co(II), D – 10 % Co(II).

Оценка кристалличности структуры полученных плёнок была дана по результатам рентгенструктурного анализа (рис. 2). Из

проведенного исследования образцов видно, что дифрактограммы плёнок С–G схожи и плёнки имеют аморфную структуру, а дифрактограммы чистой плёнки и плёнки с 3%-ным содержанием кобальта(II) имеют выразительный пик в районе 21 ° угла 2θ, что говорит о кристалличности структуры данных образцов.



Р и с . 2 . Дифрактограммы: А – чистая плёнка, В – 3 % Co(II), С–G – 0,5; 1; 2; 2,5; 5 % Co(II), Н – желатин

Для изучения термической стабильности образцов был произведён термогравиметрический анализ (табл. 1). Более высокой температурой деградации, при которой происходит высвобождение координированной воды, обладают чистая плёнка и плёнка, содержащая 3 % ионов кобальта, причём у образца, имеющего в составе металл, этот показатель самый высокий – 82,4 °С.

Таблица 1

Данные ТГА*

Образец	T _{max1}	R _{max1}	T _{on}	T _{max2}	T _{end}	R _{max2}	R ₆₀₀
ЧП	79,7	82,2	275,4	314,3	396,4	43,5	21,4
0,5	67,8	74,6	275,2	314,2	396,6	43,2	21,1
1	62,2	73,1	275,7	314,3	396,6	43,6	20,5
2	65,9	74,2	275,5	314,1	396,2	43,2	20,1
2,5	68,1	75,1	275,8	314,8	396,7	43,5	19,4
3	82,4	87,1	276,1	313,1	396,1	43,5	18,5
5	65,1	73,4	275,3	313,3	395,1	43,9	17,3

*T_{max1} – максимальная температура деградации, обусловленная потерей воды, °С; R_{max1} – остаточная масса после потери воды, %; T_{on} – начальная температура деградации макромолекулы (ММ), °С; T_{max2} – максимальная температура деградации ММ, °С; T_{end} – конечная температура деградации ММ, °С; R_{max2} – остаточная масса после термической деградации ММ, %; R₆₀₀ – остаточная масса при 600 °С, %

Изучение барьерных характеристик включало кислородопроницаемость – OP (oxygen permeability) и паропроницаемость – WVP (water vapor permeability) (табл. 2). Результаты данного исследования показывают, что наименьшими показателями кислородопроницаемости и влагопроницаемости обладают чистая плёнка и плёнка с 3% кобальта.

Таблица 2

Барьерные свойства

Образец	OP, см ³ мм М ⁻² атм ⁻¹ сут ⁻¹ *	WVP, × 10 ⁻⁶ г см ⁻¹ с ⁻¹ Па ⁻¹ *
ЧП	0,86 ± 0,11	1,40 ± 0,14
0,5	1,31 ± 0,09	2,11 ± 0,12
1	1,38 ± 0,11	2,09 ± 0,12
2	1,35 ± 0,18	2,07 ± 0,17
2,5	1,32 ± 0,15	2,07 ± 0,22
3	0,64 ± 0,17	1,12 ± 0,23
5	1,42 ± 0,12	2,54 ± 0,12

*Среднее значение ± СО, n = 3

Дальнейшее исследование включало изучение антимикробной активности в отношении стафилококка и кишечной палочки (табл. 3).

Таблица 3

Антибактериальная активность

Образец	Микроорганизм	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
	Зона ингибирования, мм*	
ЧП	11,3 ± 0,1	7,1 ± 0,1
0,5	16,4 ± 0,1	12,9 ± 0,1
1	20,4 ± 0,2	16,4 ± 0,2
2	26,1 ± 0,1	20,8 ± 0,3
2,5	32,9 ± 0,1	25,5 ± 0,1
3	37,1 ± 0,2	30,1 ± 0,1
5	43,9 ± 0,2	35,7 ± 0,3

*Среднее значение ± СО, n = 3

Было обнаружено, что внедрение металла повышает бактерицидные свойства, при этом с увеличением концентрации кобальта(II) в плёнке увеличивается антимикробная активность как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных бактерий. Плёнка с 5 % ионов кобальта обладает наибольшим

показателем и имеет более привлекательные антибактериальные характеристики.

Полученные биокompозиты характеризуется высокой антибактериальной активностью. По результатам комплексного исследования наиболее пригодной для дальнейшего применения является плёнка с содержанием кобальта(II) 3 %. Она обладает лучшей термостабильностью и высокой кристалличностью, что может говорить о хороших механических свойствах, характеризуется высокими барьерными параметрами: ОР и WVP заметно ниже, чем у остальных образцов. Перечисленные преимущества делают данную плёнку привлекательной для применения в качестве упаковочного материала пищевых продуктов или заживляющего покрытия открытых ран.

Список литературы:

1. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Севастьянов Д.В., Скрипачев С.Ю. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. Т. 3. № 48. С. 74.
2. Галыгин В.Е., Баронин Г.С., Таров В.П., Завражин Д.О. *Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие*. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 180 с.
3. Критченков А.С., Ягафаров Н.З., Хрусталёв В.Н. *Производные хитозана: синтез, антибактериальная и трансфекционная активность: монография* – М: РУДН, 2020. – 207 с.
4. Leontev V.K., Kuznetsov D.V, Frolov G.A., Pogorelskiy I.P, Latuta N.V, Krasenkov Y.N. // *Russian journal of dentistry*. 2017. V. 21. № 6. P. 304-307.
5. Bardetsky D., Zhitomirsky I. // *Surface Engineering*. 2005. V. 21. № 2. P. 125-130.
6. Wang S., Gao Y. // *Polymer Science*. 2015. V. 57. № 3. P. 252-256.
7. Huai-min G., Xian-su C. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2004. V. 15. P. 89-92.
8. Ren X., Yang C., Zhang L., Li S., Shi S., Wang R., Zhang X., Yue T., Sunb J., Wang J. // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 24. P. 11830-11838.
9. Pišlová M., Šubrt M., Polívková M., Kolářová K., Švorčík V. // *Materials Technology*. 2018. V. 33. № 14. P. 845-853.
10. Hu D., Wang H., Wang L. // *LWT – Food Science and Technology*. 2016. V. 65. P. 398-405.

Об авторах:

ЦВЕТКОВА Ольга Игоревна – магистрант кафедры неорганической химии, Российский университет дружбы народов (РУДН). e-mail: olga-cvetkova-97@mail.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW POLYMER FILMS
BASED ON CHITOSAN AND COBALT(II) IONS**

O.I. Tsvetkova

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow

Polymer films based on chitosan (CS) and cobalt(II) cations were synthesized from an acetic acid solution with the addition of gelatin and glycerol, studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, thermal (TG) analysis, and barrier and antibacterial properties were studied.

Keywords: *chitosan, complex compounds of chitosan, complex compounds of cobalt, biocomposite materials*