

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК ЖЕЛАТИНА, ХИТОЗАНА И ИХ СМЕСИ

Тихонов Г.А., Каныгина О.Н., Лантух Ю.Д., Чайченко К.В.  
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

## Аннотация

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы полимерные плёнки желатина и хитозана, а также их смеси и выявлены различия в их структуре, связанные с условиями приготовления. Сделаны предварительные выводы о степени кристалличности полимерных плёнок.

Ключевые слова: желатин, хитозан, полимерные плёнки, рентгеноструктурный анализ, степень кристалличности.

## Введение

Биополимеры как материалы, получаемые из возобновляемых источников, обладают значительным потенциалом при использовании в современных технологиях. Они находят применение в медицине, аналитической и прикладной химии, в индустрии упаковочных материалов и др.[1].

Благодаря многим уникальным свойствам биополимеры претендуют на роль матриц при создании устройств в фотонике: активных элементов лазеров, преобразователей солнечной энергии, регистрирующих сред для оптической записи информации [2].

В связи с этим исследование физических свойств биополимерных пленок является важной научно-исследовательской задачей.

Физические и химические свойства биополимерных пленок, в том числе желатина и хитозана, исследуемых в данной работе, зависят от их состава и от условий их приготовления (таких, как температурный и влажностный режим).

Желатин представляет собой линейный высокоасимметричный полипептидный полимер белковой природы, в котором отдельные звенья макроцепи связаны пептидной связью  $-NH-CO$ . Макромолекулы желатина состоят в среднем из 500-600 аминокислотных остатков, так что их молекулярная масса лежит в пределах 40000-100000 и более [3]. Желатин занимает особое место в ряду высокомолекулярных соединений по способности образовывать разнообразные надмолекулярные структуры [4].

В фотонике желатин используется как в традиционных светочувствительных материалах, так и в технологии перспективных сред для регистрации оптической и голографической информации (слои дихромированного желатина) [5].

Хитозан является  $\beta$ -(1-4)-2-амино-2-дезоксид- $D$ -гликополисахаридом, производным хитина – второго по распространенности (после целлюлозы) в

природе полисахарида. Интерес к изучению свойств хитозана в последнее время возник благодаря комплексу уникальных физико-химических и биологических свойств этого биополимера, обуславливающих многообразие областей его применения. Хитозан является поликатионным полимером. Благодаря биосовместимости с тканями человека и низкой токсичности хитозан предлагается на роль невирусного носителя в генной терапии. Способность усиливать регенеративные процессы в организме, подавлять рост бактерий привлекательны для использования хитозана в хирургии и других областях медицины. Известны применения хитозана в аналитической химии, текстильной, полиграфической промышленности, а также в качестве сорбентов в различных областях науки и техники.

В работе [6] исследовано взаимодействие между макромолекулами хитозана и желатина при образовании (био)полиэлектролитных комплексов "желатин – хитозан" при постоянной концентрации желатина. Показано, что (био)полиэлектролитные комплексы "желатин – хитозан" формируются в результате электростатических взаимодействий между положительно заряженными аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными аминокислотными остатками глутаминовой и аспарагиновой кислот желатина.

Для получения информации о структуре образца в данной работе использовался метод рентгеноструктурного анализа. Этот метод позволяет получить информацию о степени кристалличности полимеров, характеризующейся отношением объема кристаллической фазы полимера к объему кристаллической и аморфной фаз. Степень кристалличности для большинства полимеров колеблется от 20 до 80 %. Она определяется по величине какого-либо физического свойства полимера, различного для кристаллической и аморфной фаз [7]. Как правило, кристаллическая структура более устойчива при низких температурах, а аморфная – при высоких. Известно, что степень кристалличности полимера меняется в зависимости от способа его получения, а также от того, подвергается ли он механической обработке (например, вытяжке) или термообработке. Доказано, что механические или тепловые воздействия влияют на процессы кристаллизации [8].

Для полимерных кристаллов характерна высокая степень дефектности. Она вызвана неоднородностью строения самих макромолекул, а именно так называемой первичной структуры полимера. Как правило, на концах макромолекулы имеются группы, отличающиеся по химическому составу от мономерных звеньев, например, остатки инициатора. Полидисперсность полимера приводит к тому, что вероятность упорядочения таких групп стремится к нулю, и каждая из них создаёт дефект, исключение из дальнего порядка [9]. Ширина рефлексов на рентгенограммах кристаллических полимеров обычно значительно больше, чем на рентгенограммах кристаллов низкомолекулярных веществ [10].

Целью данной работы являлось исследование структуры полимерных плёнок желатина и хитозана, а также их смеси методом рентгеноструктурного анализа.

## Материалы и методы исследования

Для приготовления образцов использовались фотографический желатин марки А и хитозан фирмы MP Biomedicals.

Плёнки готовились методом полива на стеклянные подложки из раствора. Для желатина использовался 10% (по массе) водный раствор, а для хитозана - раствор в слабой уксусной кислоте.

Для приготовления смеси желатина с хитозаном сначала готовились растворы желатина и хитозана указанным способом, далее они смешивались в нужной пропорции.

Сушка плёнок производилась сразу после полива при различных температурах: при комнатной температуре (25°C), при температуре 8°C в холодильнике, или при температуре 50°C в сушильном шкафу.

Для изучения структуры плёнок использовался метод рентгеноструктурного анализа. В исследовании использовался минидифрактометр МД-10 (длина волны  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$ ).

## Результаты и обсуждение

Были получены дифрактограммы плёнок желатина, хитозана, их смеси и проведён их анализ.

На рисунке 1 представлены нормированные дифрактограммы плёнок желатина при различных условиях высушивания.

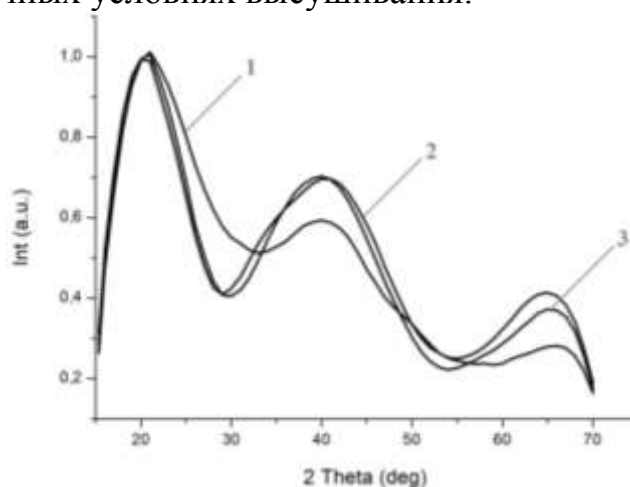


Рисунок 1 – Нормированные дифрактограммы плёнок желатина

- 1 – сушка при температуре 50°C;
- 2 – сушка при температуре 25°C;
- 3 – сушка при температуре 8°C

Как видно из дифрактограмм, наибольшей степенью кристалличности обладают плёнки желатина, сушка которых производилась при температуре 25°C и 8°C. Рассчитанные степени кристалличности для данных плёнок следующие: плёнка желатина после сушки при температуре 8°C – 57%, при температуре 25°C – 56%, при температуре 50°C – 34%.

На рисунке 2 представлены нормированные дифрактограммы плёнок хитозана.

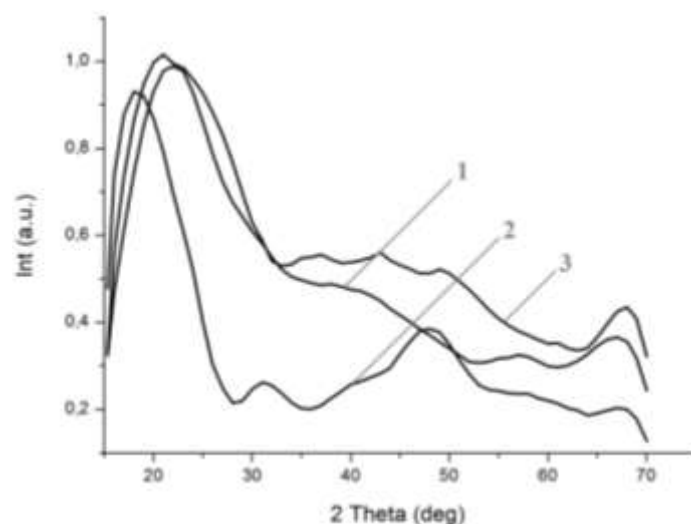


Рисунок 2 – Нормированные дифрактограммы плёнок хитозана

1 – сушка при температуре 50°C;

2 – сушка при температуре 25°C;

3 – сушка при температуре 8°C

Из рис. 2 видно, что наибольшей степенью кристалличности обладает плёнка хитозана, сушка которой производилась при температуре 25°C. Рассчитанные степени кристалличности для плёнок следующие: плёнка хитозана после сушки при температуре 8°C – 50%, при температуре 25°C – 55%, при температуре 50°C – 44%.

На рисунке 3 представлены нормированные дифрактограммы желатин-хитозановых плёнок, приготовленных при аналогичных условиях.

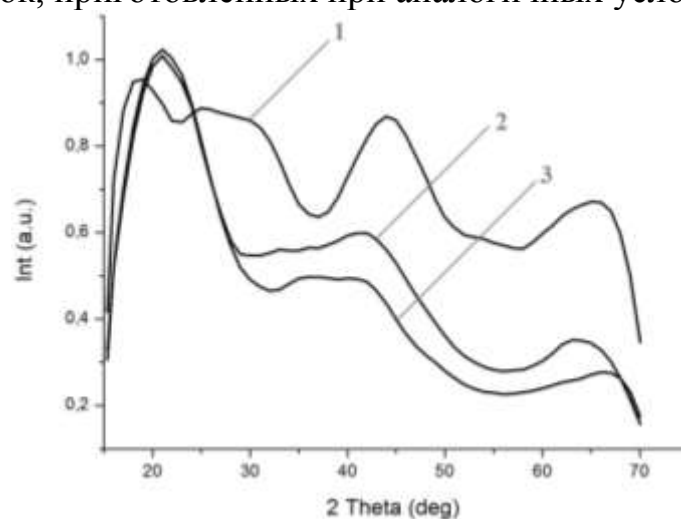


Рисунок 3 – Нормированные дифрактограммы желатин-хитозановых плёнок (отношение желатина к хитозану по массе 1:1)

1 – сушка при температуре 50°C;

2 – сушка при температуре 25°C;

3 – сушка при температуре 8°C

Рассчитанные степени кристалличности для данных плёнок следующие: желатин-хитозановая плёнка после сушки при температуре 8°C – 48%, при температуре 25°C – 38%, при температуре 50°C – 30%.

Как видно из приведённых выше дифрактограмм, структура плёнок желатина почти не меняется при понижении температуры сушки ниже комнатной (рисунок 1). Но при повышении температуры выше комнатной (50°C), происходит аморфизация полимера и кристаллические пики «размываются». В случае плёнки хитозана ситуация идентична плёнке желатина (рисунок 3).

Для желатин-хитозановой плёнки (рисунок 3) при повышении температуры выше комнатной первый пик (12°) размывается, но, при этом, второй и третий пики (23° и 33°) становятся более выраженными (при температурах сушки, ниже комнатной эти пики имеют меньшую интенсивность). Из этого можно сделать вывод об изменении пространственной конфигурации кристаллических составляющих в желатин-хитозановой плёнке при увеличении температуры сушки.

Выявленное изменение в структуре желатин-хитозановой плёнки может быть связано с изменением конформационного состояния в желатине, а именно, увеличением доли глобулярных конформаций желатина при температуре сушки выше 40°C [1].

Ниже приведена таблица степени кристалличности исследованных полимеров в различных условиях приготовления.

Таблица 1 – Степени кристалличности исследуемых полимеров в плёночном состоянии при различных условиях сушки

<b>Полимер / Температура сушки</b>	<b>8°C</b>	<b>25°C</b>	<b>50°C</b>
Желатин	57%	56%	34%
Хитозан	50%	55%	44%
Желатин/хитозан = 1/1	48%	38%	30%

### **Заключение**

Произведён анализ дифрактограмм полимерных плёнок (желатин, хитозан и желатин-хитозановая смесь). Было выявлено, что с повышением температуры сушки, плёнки, состоящие из желатина и хитозана аморфизуются. В желатин-хитозановой плёнке с повышением температуры сушки меняется конфигурация кристаллической фазы. Данное изменение конфигурации может быть связано с переходом желатина в другое конформационное состояние (из фибриллярного в глобулярное). Также было выявлено, что желатин и хитозан обладают большей степенью кристалличности, чем желатин-хитозановая смесь в плёночном состоянии.

### *Список литературы*

1. Бокерия, Л.А. Плёночные композиции на основе желатина, структурированные различными способами / Л.А.Бокерия и др. // Бюллетень НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН, том 15, № 4, 2014, с.60-72

2. Лантух, Ю.Д. Фотофизика оптических функциональных материалов на основе комплексов биополимеров с органическими красителями / Ю.Д. Лантух, С.Н. Пашкевич, С.Н. Летута, Э.К. Алиджанов – Оренбург, Вестник ОГУ, 2015. №13. С. 162–167.
3. Джеймс, Т.Х. Теория фотографического процесса / Т.Х. Джеймс; пер. с англ. А. Л. Картужанский. – Москва: Химия, 1980. – 672 с.
4. Измайлова, В.Н. Процесс структурообразования в слоях бихромированной желатины для регистрации голограмм / В.Н. Измайлова, Г.А. Соболев, С.Б. Соболева, Г.П. Ямпольская, З.Д. Туловская // Материалы и устройства для регистрации голограмм. Л.: ФТИ, 1986. – с. 47-67.
5. Малов, А.Н. Голографические регистрирующие среды на основе дихромированного желатина: супрамолекулярный дизайн и динамика записи / А.Н. Малов, А.В. Неупокоева. – Иркутск: ИВВАИУ(ВИ), 2006. – 345 с.
6. Воронько, Н.Г. Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида / Н.Г. Воронько, С.Р. Деркач, Н.И. Соколан – Вестник МГТУ, том 18, № 1, 2015 г. стр. 80-89
7. Сутягин, В.М. Химия и физика полимеров / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск: ТПУ, 2003 – 208 с.
8. Трилор, Л. Введение в науку о полимерах / Л. Трилор; Пер. с англ.: Н.А. Платэ. – Москва: Мир, 1973 – 238 с.
9. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Я. Рабек; пер. с англ. Я.С. Выгодский. – Москва: Мир, 1983. – 384 с.
10. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – Москва: Химия, 1968 – 536 с.