



10. Алексеев В. Л., Кельберг Е. А., Бронников С. В., Евмененко Г. А. Структурные и механические свойства пленок, полученных из смесей хитозана и полиэтиленоксида // Высокомолекулярные соедин. Б. 2001. Т. 43, № 10. С. 1856–1816.
11. Внучкин А. В. Физико-химическое исследование совместности хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом в растворах и пленках : автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2009. 16 с.
12. Ринодо М., Кильдеева Н. Р., Бабак В. Г. ПАВ-полиэлектролитные комплексы на основе производных хитина // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52, № 1. С. 84–90.
13. Никоноров В. В., Перминов П. А., Кильдеева Н. Р. Закономерности структурообразования в растворах хитозана в присутствии сшивающего реагента для получения волокнистых биокатализаторов // Хим. волокна. 2006. № 2. С. 9–11.
14. Сонина А. Н., Успенский С. А., Вихорева Г. А. и др. Получение нановолокнистых материалов на основе хитозана методом электроформования (обзор) // Хим. волокна. 2010. № 6. С. 11–17.
15. Шиповская А. Б., Островский Н. В., Сальковский Ю. Е. и др. На пути к созданию фармацевтических биотрансплантатов нового поколения для комбустиологии // Фармацевтич. технологии и упаковка. 2010. № 4. С. 74–75.
16. Заленугин Д. Ю., Гамзазаде А. И., Тилькунова Н. А. и др. Получение микро- и наночастиц хитозана и его производных распылением из растворов с использованием сверхкритических растворителей // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3, № 1. С. 24–33.
17. Нудьга Л. А., Бочек А. М., Каллистов О. В. и др. Реологические свойства и надмолекулярная организация умеренно концентрированных растворов хитозана в уксусной кислоте в зависимости от pH // Журн. прикладной химии. 1993. Вып. 1. С. 198–1202.
18. Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Новороссийск, 1997. Вып. 1. 297 с.

УДК 547.458:544.03

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ХИТОЗАНА РАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ

Д. А. Бузинова^{1,2}, А. Ю. Абрамов², А. Б. Шиповская^{1,2}

Саратовский государственный университет

¹Институт химии, базовая кафедра полимеров

²ОНИ НС и БС, отдел высокомолекулярных соединений

E-mail: Buzinova-86@mail.ru

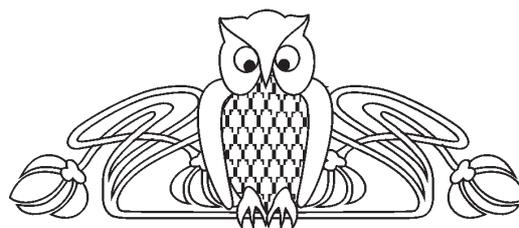
Изучены сорбционные, упругопластические, структурно-поверхностные, оптические и бактерицидные свойства пленок из хитозана разных химических форм. Установлено, что перевод полимера из солевой формы в основную приводит к снижению сорбционной способности, прочностных и эластических показателей пленок, изменению структуры их поверхности, повышению более чем на порядок модуля величины удельного оптического вращения. Показано, что пленки из хитозана в форме полиоснования, в отличие от поликатиона, не ингибируют роста штаммов культур *E. coli* и *S. aureus*.

Ключевые слова: хитозан разных химических форм, пленка, кинетика сорбции, упругопластические свойства, структура поверхности, оптическая активность, бактерицидные свойства.

Properties of Films Made of Chitosan of Various Chemical Forms

D. A. Buzinova, A. Yu. Abramov, A. B. Shipovskaya

The sorption, elastic-plastic, surface-structural, optical and bactericidal properties of chitosan films of various chemical forms were studied. Transfer of the polymer from its salt form into the basic one results in reduction of the sorption capability, strength and elastic properties of the films, structural changes of the surface, and an increase in the absolute value of the specific optical rotation by more than an order of magnitude. The films made of polybasic chitosan,



in contrast to those made of polycationic one, do not inhibit the proliferation of *E. coli* and *S. aureus* strains.

Key words: chitosan of various chemical forms, film, sorption kinetics, elastic-plastic properties, surface structure, optical activity, bactericidal properties.

В настоящее время хитозан – производное линейного полисахарида хитина – находит широкое применение в пищевой и текстильной промышленности, биотехнологии, является основным компонентом многих новых фармакологических и косметических препаратов [1–4]. Биосовместимость с живыми тканями, близость по функциональным качествам к компонентам дермы *in vivo*, биоинертность, биоразлагаемость, биоцидные свойства хитозана определяют перспективность разработки на его основе новых материалов медико-биологического назначения: пленочных раневых покрытий, матриц – носителей эпителиоподобных и эпителиальных клеток, матриц для контролируемой ликвации лекарственных средств и т. п. [5–10].

Макромолекула хитозана имеет гетероцепное строение и построена из звеньев остатков *D*-глюкозамина (в основном) и *N*-ацетил-*D*-



глюкозамина, связанных β -1,4-гликозидными связями. Полифункциональность данного полимера приводит к тому, что в зависимости от способа получения хитозан в готовых пленках может находиться в двух химических формах: солевой (С-форма) и основной (О-форма). Хитозан в форме поликатиона хорошо растворяется в воде, а в форме полиоснования, наоборот, проявляет гидрофобные свойства. Пленки из хитозана разных химических форм различаются и другими физико-химическими характеристиками.

В литературе описаны сорбционные, физико-механические, деформационно-прочностные, структурные, перапорационные, транспортные свойства пленок из хитозана в С- [11–16] или О-формах [13–18], термообработанных [12, 16, 18, 19], модифицированных сшивающими агентами (глутаровым альдегидом, моно- и диглицидиловым эфиром олигоэтиленоксида, додецилсульфатом натрия) [17, 20, 21]. Сравнительный анализ свойств пленок из хитозана в форме поликатиона и полиоснования если и проводился, то затрагивал лишь термические и деформационные свойства [13], механические и структурные характеристики [14, 15] либо деформационно-прочностные показатели [16].

Цель настоящей работы – изучение и сравнительный анализ сорбционных, упруго-пластических, структурно-поверхностных, оптических, а

также бактерицидных свойств пленок из хитозана разных химических форм.

Объекты и методы исследования

В работе использовали порошкообразный хитозан производства ЗАО «Биопрогресс». Физико-химические характеристики образцов приведены в табл. 1. Объектом исследования выбраны пленки из хитозана в форме поликатиона и полиоснования. Пленки формовали по сухому способу поливом раствора полимера на полиэтиленовую или полиэтилентерефталатную подложку. Концентрация хитозана в формовочном растворе составила 2 г/дл. В качестве растворителя использовали водные растворы уксусной (УК) и янтарной (ЯК) кислот концентрации 2 и 1.5% соответственно. Формование проводили при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 3–4 сут. Получение готовой пленки фиксировали визуально, по откреплению пленочного образца от подложки. Полимер в свежесформованных пленках находился в С-форме. Для перевода хитозана в О-форму пленочные образцы выдерживали в 1N растворе NaOH или в 50%-ном водном растворе триэаноламина (ТЭА) в течение часа. Затем образцы промывали дистиллированной водой до pH = 7 и сушили при $T = 22 \pm 2$ °C. Влажность исходных пленочных образцов не превышала 20–22%. Характеристика сформованных пленок приведена в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика порошкообразных образцов хитозана

| Обозначение образца | Молекулярная масса M_n , кДа | Степень деацетилирования СД, мольн.% | $[\eta]^{25\text{ }^\circ\text{C}}$ в ацетатном буфере, дл/г | Насыпная плотность ρ_n , г/см ³ | Влажность W , % |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--|---|-------------------|
| ХТЗ-87 | 87 | 83.6 | 2.0 | 0.34 | 6.5 |
| ХТЗ-200 | 200 | 82.0 | 3.7 | 0.32 | 9.7 |
| ХТЗ-280 | 280 | 80.8 | 5.4 | 0.24 | 10.8 |
| ХТЗ-550 | 550 | 81.0 | 8.2 | 0.25 | 9.9 |
| ХТЗ-640 | 640 | 82.6 | 11.1 | 0.16 | 10.9 |

Таблица 2

Характеристика пленок из хитозана

| Обозначение образца | Растворитель | Химическая форма полимера | Реагент перевода | Толщина d , мкм | Влажность W , % |
|---------------------|--------------|---------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| ХТЗ-87 | УК | С | – | 45 | 19 |
| | | О | NaOH | 80 | 16 |
| | | | ТЭА | 70 | 17 |
| | ЯК | С | – | 55 | 18 |
| | | О | NaOH | 90 | 16 |
| | | | ТЭА | 70 | 16 |
| ХТЗ-200 | УК | С | – | 50 | 20 |
| | | О | NaOH | 85 | 15 |
| | ТЭА | | – | 70 | 17 |
| | | УК | С | – | 50 |
| О | NaOH | | 85 | 16 | |
| | ХТЗ-280 | УК | С | – | 65 |
| О | | | NaOH | 95 | 15 |
| | | ЯК | С | – | 50 |
| О | | | NaOH | 90 | 17 |
| | ТЭА | – | 70 | 18 | |
| ХТЗ-550 | | УК | С | – | 55 |
| | О | | NaOH | 95 | 17 |
| | | | ТЭА | 70 | 18 |
| | ЯК | С | – | 70 | 22 |
| | | О | NaOH | 95 | 17 |
| | | | ТЭА | 100 | 16 |



Изучение сорбционных свойств проводили при $T = 22 \pm 2$ и 37 °С. В качестве сорбата использовали дистиллированную воду и ее пары, а также паровую среду над водными растворами 1.5 Н ЯК и 0.5 Н HCl (последние выбраны в качестве сред, имитирующих раневой экссудат). Описание проведения эксперимента в парах сорбата описано в работе [22]. Степень сорбции (C_c , мас.%) полимером паров сорбата определяли весовым методом на аналитических весах OHAUS Discovery DV215CD и E. Mettler Zurich, точность взвешивания ± 0.0001 г. Величину C_c на абсолютно сухую пленку рассчитывали с учетом кондиционной влажности пленочного образца. Количество параллельных опытов – не менее трех.

Физико-механические свойства исследовали на разрывной машине одноосного растяжения Tira Test 28005 с ячейкой нагружения 100 Н. Разрывное напряжение (σ , МПа) и относительное удлинение (ϵ , %) рассчитывали с учетом площади поперечного сечения и первоначальной длины исходного пленочного образца соответственно. Величины σ и ϵ получали усреднением результатов испытаний не менее чем 5 образцов. Модуль Юнга (E , МПа) определяли по соотношению σ/ϵ , модуль упругости (E_0 , МПа) – по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка кривой растяжения $\sigma = f(\epsilon)$. При расчете E и E_0 величину ϵ выражали в долях единицы.

Структуру поверхности пленок исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO фирмы NT MDT. Использовали сканер $50 \times 50 \times 3$ мкм и кантилеверы для контактной и неконтактной микроскопии.

Оптическую активность регистрировали на автоматическом спектрополяриметре PoLAAr 3001 фирмы Optical Activity Ltd в интервале длины волн $\lambda = 300\text{--}600$ нм при комнатной температуре. Удельное оптическое вращение $[\alpha]$ (град·мл·дм $^{-1}$ ·г $^{-1}$) рассчитывали по формуле

$$[\alpha]_{\lambda, \text{нм}}^{22 \pm 2^\circ \text{C}} = \frac{\alpha}{\ell \cdot \rho},$$

где α – измеряемый угол оптического вращения пленочного образца, выраженный в градусах; ℓ – длина оптического пути, дм; ρ – плотность материала пленки, г/см 3 . Использовали специальную кювету с вращающейся вокруг горизонтальной оси ячейкой, имеющей круговую шкалу, калиброванную от 0 до 360° с шагом 5° относительно произвольно выбранного направления отсчета. Измерения проводили в следующем порядке. Пленку закрепляли вертикально во вращающейся ячейке спектрополяриметрической кюветы, т. е. перпендикулярно лучу поляризованного света, и снимали спектр оптического вращения. Далее исследуемый образец поворачивали на заданный

угол θ в плоскости, перпендикулярной направлению поляризованного луча света, и снимали спектр оптического вращения. Затем образец вновь поворачивали на угол θ , снимали спектр оптического вращения и т. д. Для построения кривых дисперсии удельного оптического вращения (ДОВ) использовали величины $[\alpha]$, усредненные из диапазона $\theta = 0 - 360^\circ$. В экспериментах использовали пленки, полученные на полиэтилен-терефталатной подложке.

Бактерицидные свойства пленок хитозана изучали на примере грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов – культур кишечной палочки *Escherichia coli* и золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus*, – высеянных «газонным посевом» на плотную питательную среду АГВ. Время экспозиции составляло 18 ч. Бактерицидную активность контролировали по величине диаметра зоны ингибирования засеянных «газоном» культур микроорганизмов в месте размещения испытываемого пленочного образца.

Обсуждение результатов

Известно, что хитозановые пленки, как в форме поликатиона, так и в форме полиоснования, обладают высокой влагопоглощающей способностью [6, 18]. Поскольку хитозан в *S*-форме растворим в воде, для сравнительного анализа сорбционных свойств пленок из хитозана разных химических форм процесс сорбции проводили в паровой фазе. На рис. 1 приведена кинетика сорбции пленками из ацетата и сукцината хитозана, а также из хитозана в основной форме паров H_2O и паров над водным раствором 0.5 Н HCl при $T = 22 \pm 2$ °С. Видно, что пленки из хитозана в *S*-форме, в отличие от *O*-формы, характеризуются неограниченной кинетикой сорбции и не достигают равновесной степени набухания. Ацетат- и сукцинат-хитозановые пленки после ~ 72 ч пребывания в паровой среде начинают растворяться (отмечено пунктиром). Для пленок из ацетата хитозана суммарное количество степени сорбции паров воды всегда больше, чем паров над раствором соляной кислоты. Для пленок из сукцината хитозана максимальное значение C_c паров H_2O и HCl практически одинаковое. Следует также отметить, что степень сорбирования паров сорбата пленками в *S*-форме приблизительно в $\sim 4\text{--}6$ раз выше, чем в *O*-форме.

При изучении влияния молекулярной массы на сорбционно-диффузионные характеристики установлено, что для хитозана в форме поликатиона скорость сорбции и максимально реализуемое значение C_c паров выше для пленок из высокомолекулярных образцов полимера. Такая тенденция наблюдается для пленочных образцов, полученных из растворов как УК (рис. 2), так и ЯК.

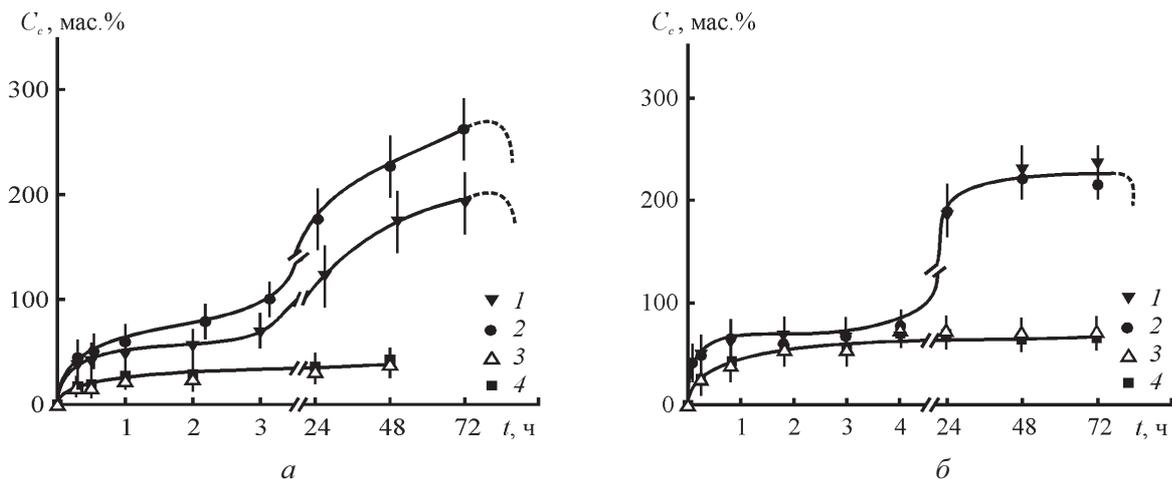


Рис.1. Кинетические кривые сорбции пленками из XT3-87 в C- (1, 2) и O-формах (3, 4), полученных из растворов полимера в УК (а) и ЯК (б), паров 0.5N HCl (1, 3) и H₂O (2, 4), T = 22 ± 2 °C. Для перевода XT3 в O-форму использовали NaOH. Пунктиром показано начало растворения пленки

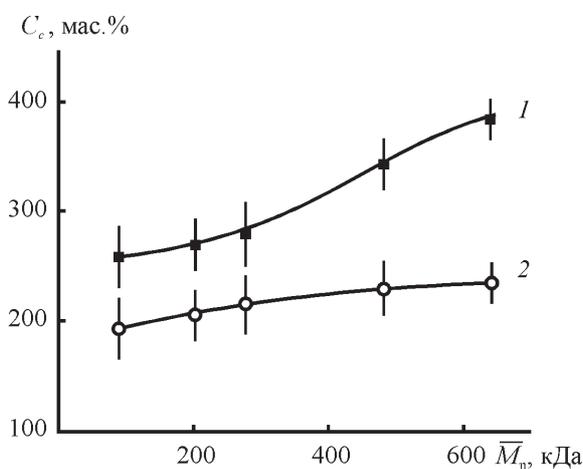


Рис. 2. Зависимость максимального значения степени сорбции пленками из хитозана в C-форме, полученными из растворов в УК, паров воды (1) и 0.5 N HCl (2) от молекулярной массы полимера, T = 22 ± 2 °C

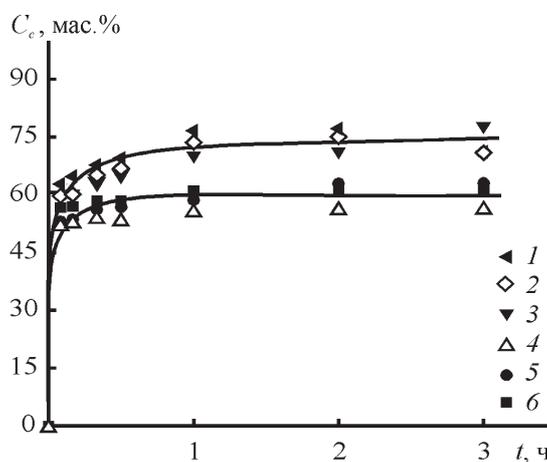


Рис. 3. Кинетика набухания в воде пленок из XT3-87 (1, 4), XT3-200 (2, 5) и XT3-550 (3, 6), полученных из раствора полимера в УК и переведенных в O-форму NaOH (1-3) и ТЭА (4-6), T = 22 ± 2 °C

Для пленок из хитозана в форме полиоснования увеличение молекулярной массы полимера не изменяет характера кривой набухания и незначительно влияет на величину степени сорбции (рис. 3). Во всех случаях скорость сорбции максимальна на начальной стадии, $t < 30$ мин. Реагент (неорганическое или органическое основание) перевода хитозана в O-форму также не изменяет характера зависимости $C_e = f(t)$, но влияет на максимальное значение C_e . Например, пленка из хитозана в форме полиоснования, полученная обработкой NaOH, сорбирует в среднем на ~20 мас.% больше по сравнению с пленкой, обработанной ТЭА. Для проведения дальнейших исследований использовали пленки в O-форме, полученные модифицированием в растворе NaOH, за исключением особо оговоренных случаев.

Поскольку материалы из хитозана перспективны для биомедицинских приложений, были оценены сорбционно-диффузионные характеристики исследуемых пленочных образцов при $T = 37$ °C. В качестве примера на рис. 4 представлен начальный участок кривых сорбции пленок из хитозана в C- и O-формах, полученных из растворов полимера в ЯК, паров воды и паров над водными растворами HCl и ЯК. Кривые сорбции образцов хитозана разной химической формы имеют аналогичный характер, как и в предыдущих экспериментах. Однако повышение температуры хоть и не очень значительно, но все же снижает скорость и степень поглощения полимером паров сорбата. Аналогичное поведение характерно и для пленок хитозана (C-, O-форма), сформованных из растворов в УК. Как и при $T = 22 \pm 2$ °C, скорость и степень сорбции паров выше для образцов из хитозана в солевой форме.

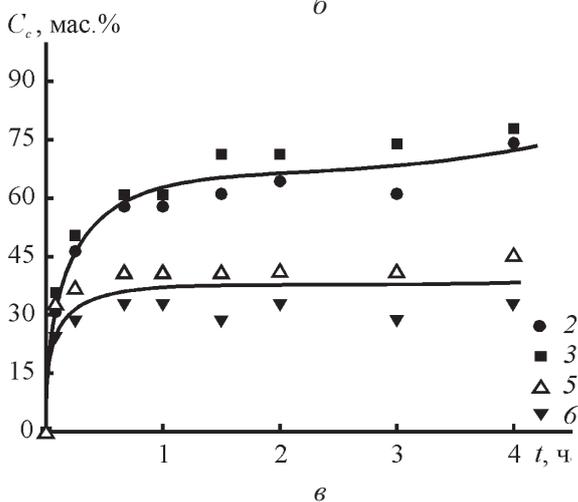
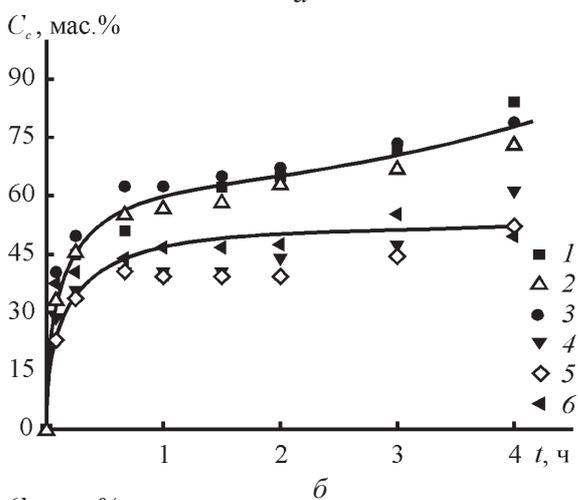
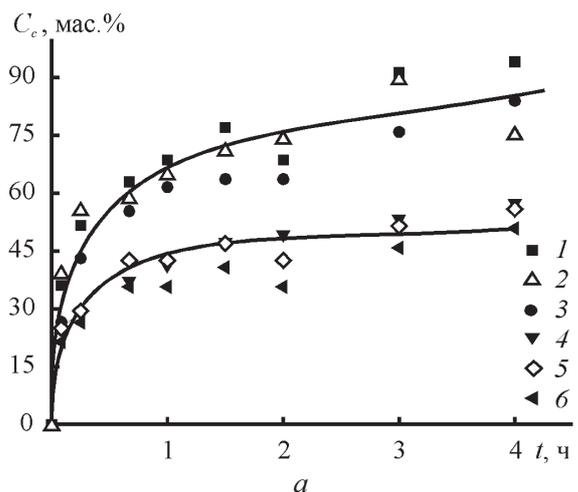
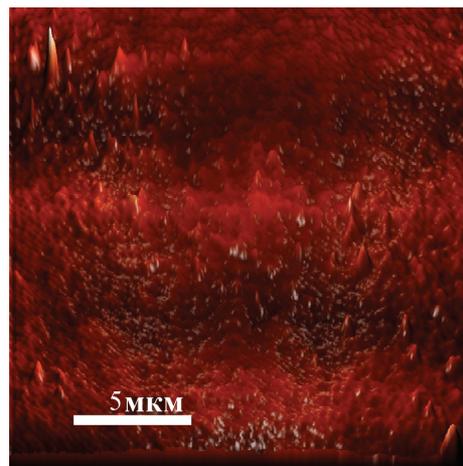
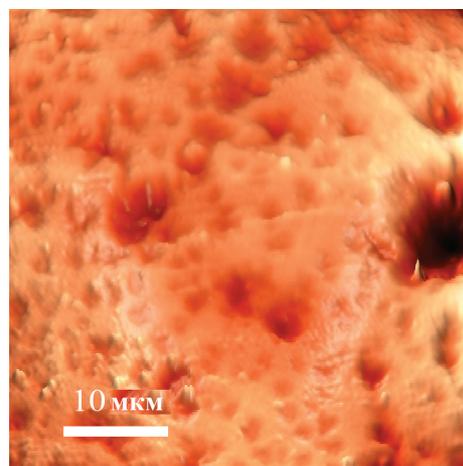


Рис. 4. Начальный участок кривых сорбции паров H_2O (а), 0,5 Н НСl (б) и 1,5 Н ЯК (в) пленками из ХТЗ-87 (1, 4), ХТЗ-280 (2, 5) и ХТЗ-640 (3, 6) в С- (1–3) и О-формах (4–6), полученных из растворов полимера в ЯК, $T = 37^\circ C$. Для перевода ХТЗ в О-форму использовали NaOH

Различия в химической структуре хитозана отразились и на структурно-поверхностных характеристиках пленочных образцов. Результаты сканирующей зондовой микроскопии



а



б

Рис. 5. Топографический образ морфологической структуры поверхности пленок ХТЗ-87 в С- (а) и О-формах (б), полученных из раствора полимера в УК. Сканирующая зондовая микроскопия. Для перевода ХТЗ в О-форму использовали NaOH

показали, что структура поверхности пленок из хитозана, находящегося в разных химических модификациях, существенно различается морфологическим рельефом. Так, для пленки полимера в С-форме характерна плотноупакованная структура, с микровыростами (рис. 5, а). Для пленки хитозана в О-форме наблюдается пористая структура с размером пор $\sim 1-3$ мкм (рис. 5, б). При этом, как и для пленки хитозана в С-форме, на поверхности пленки полимера в О-форме также имеются выпуклости. Учитывая различия в рельефе поверхностной структуры пленок из хитозана в форме поликатиона и полиоснования, предположили, что морфологические особенности пленочных образцов должны отразиться и на других физико-химических свойствах, например на упруго-пластических характеристиках.



Оказалось, что перевод хитозана из солевой формы в основную практически не изменяет характера деформации пленочных образцов. На

кривых растяжения пленок из хитозана в *C*- и *O*-формах имеются участки упругой и пластической деформации (рис. 6, кривые 1, 2, 8–11).

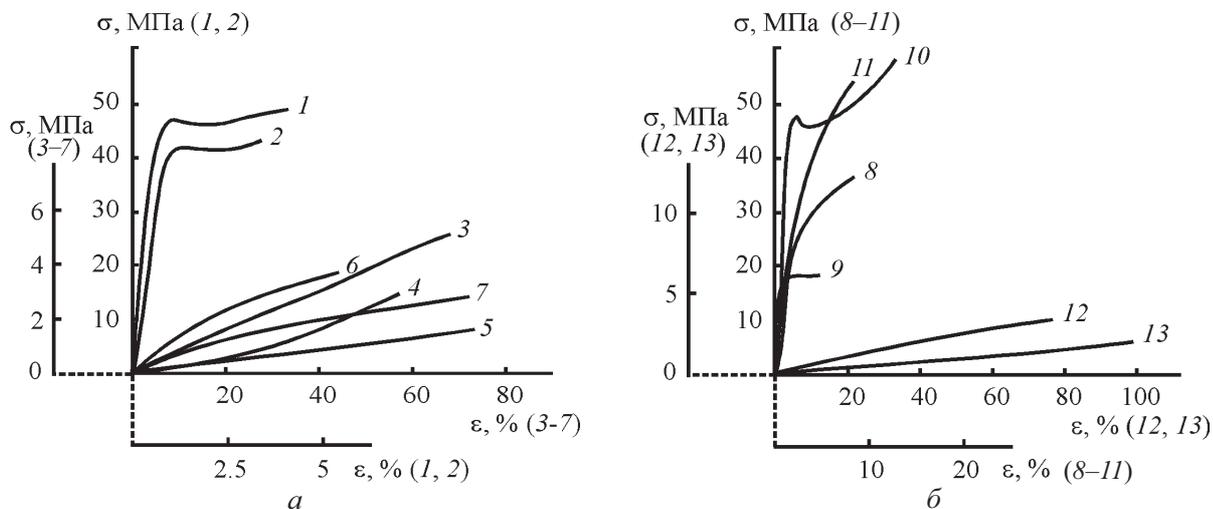


Рис. 6. Кривые растяжения пленок, полученных из растворов ХТЗ-87 (1, 3–5), ХТЗ-200 (2, 6, 7), ХТЗ-280 (8, 9, 12) и ХТЗ-640 (10, 11, 13) в УК (а) и ЯК (б), в *C*- (1, 2, 8, 10) и *O*-формах (3–7, 9, 11–13): исходной (9, 11) и поглотивших 60 (3), 90 (5, 6), 95 (4, 7) и 180 мас.% H₂O (12, 13). Для перевода ХТЗ в *O*-форму использовали NaOH (3, 4, 6, 9, 11–13) и ТЭА (5, 7)

Однако обработка основанием ухудшает и прочность, и эластичность пленок. Пленочные образцы хитозана в *C*-форме по сравнению с *O*-формой характеризуются более высокими значениями ве-

личин разрывного напряжения и относительного удлинения при разрыве (см., например, кривые 8 и 9, 10 и 11), модулей Юнга и упругости (табл. 3). Аналогичный характер изменения σ для пленок

Таблица 3

Деформационно-прочностные характеристики пленок из хитозана

| Обозначение образца | Растворитель | Химическая форма полимера | Реагент перевода | Степень сорбции C_s , мас.% | Разрывное напряжение σ , МПа | Деформация при разрыве ϵ , % | Модуль Юнга E , МПа | Модуль упругости E_0 , МПа |
|---------------------|--------------|---------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| ХТЗ-87 | УК | C | – | – | 49 ± 4 | 4 ± 3 | 1.2 · 10 ³ | 4.4 · 10 ³ |
| | | O | NaOH | 60 | 6.5 ± 0.5 | 69 ± 1 | 9.4 | 25 |
| | | | ТЭА | 90 | 2.0 ± 0.5 | 78 ± 4 | 2.6 | 2.5 |
| ХТЗ-200 | УК | C | – | – | 44 ± 3 | 3 ± 1 | 1.5 · 10 ³ | 4.0 · 10 ³ |
| | | O | NaOH | 90 | 3.2 ± 1.2 | 45 ± 3 | 7.1 | 40 |
| | | | ТЭА | 95 | 2.8 ± 1 | 68 ± 5 | 4.1 | 10 |
| ХТЗ-280 | ЯК | C | – | – | 38 ± 4 | 10 ± 2 | 0.4 · 10 ³ | 1.9 · 10 ³ |
| | | O | NaOH | – | 19 ± 3 | 6 ± 3 | 0.3 · 10 ³ | 1.7 · 10 ³ |
| | | | 185 | 4.2 ± 2 | 80 ± 20 | 5.3 | 8.4 | |
| ХТЗ-640 | ЯК | C | – | – | 57 ± 4 | 15 ± 3 | 0.4 · 10 ³ | 2.1 · 10 ³ |
| | | O | NaOH | – | 54 ± 5 | 10 ± 4 | 0.5 · 10 ³ | 1.9 · 10 ³ |
| | | | 185 | 2.2 ± 0.5 | 100 ± 5 | 2.2 | 2.6 | |

из хитозана с $\bar{M}_n = 86$ и 31 кДа в *C*- и *O*-формах отмечался в работе [14].

При изучении сорбционных свойств визуально было отмечено повышение эластичности пленочных образцов в процессе их выдерживания в сорбционных средах. В связи с этим были исследованы упруго-пластические характеристики пленок из хитозана в *O*-форме, поглотивших разные порции жидкой воды. Форма деформационных кривых набухших пленок свидетельствует о раз-

витии в этих образцах (в режиме принудительного деформирования) пластической деформации (рис. 6, кривые 3–7, 12, 13). Величина относительного удлинения при разрыве для пленок, сорбированных H₂O, в 10–16 раз превышает величину удлинения исходных пленок хитозана в *O*- или *C*-форме (см. табл. 3). Наибольшая величина ϵ наблюдается для модифицированной пленочной формы, полученной из хитозана с более высокой \bar{M}_n (кривая 13). Использование (при прочих



равных условиях) для перевода хитозана из *C*- в *O*-форму органического основания приводит к еще более высокому значению ϵ набухших пленочных образцов (см., например, кривые 4 и 5, 6 и 7). Во всех случаях значения разрывного напряжения, модулей Юнга и упругости уменьшаются, по сравнению с таковыми для исходных пленок, как в основной, так и в солевой формах (см. табл. 3).

Известно, что хитозан относится к классу оптически активных полимеров [23, 24]. Наличие в молекулах хитозана асимметрично замещенных атомов углерода приводит к возникновению оптической активности звена и, как следствие, макромолекулы в целом. На рис. 7 представлены спектры удельного оптического вращения пленок из хитозана разных химических форм, полученных из растворов полимера в УК. Видно, что кривые ДОВ пленочных образцов хитозана в *C*- и *O*-формах не имеют ни максимумов, ни минимумов, ни точек перегиба, т. е. относятся к нормальному типу.

В исследуемом диапазоне длины волн дисперсионные кривые обеих форм полимера лежат в области отрицательных значений удельного оптического вращения. Исключение составляет

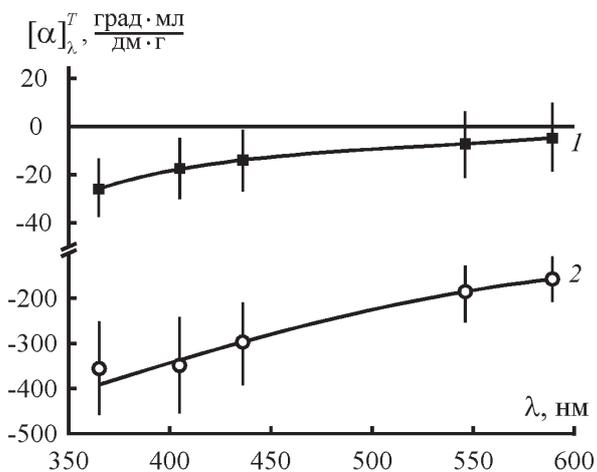


Рис. 7. Кривые дисперсии оптического вращения пленок из ХТЗ-87 в *C*- (1) и *O*-форме (2), полученных из растворов полимера в УК. Для перевода ХТЗ в *O*-форму использовали NaOH

пленка из ацетата хитозана, характеризующаяся в длинноволновой области спектра ($\lambda > 540$ нм) как положительными, так и отрицательными значениями $[\alpha]$. Кроме того, модуль величины удельного оптического вращения пленок из хитозана в *O*-форме более чем на порядок превосходит модуль $[\alpha]$ пленок из хитозана в *C*-форме.

Обработку экспериментальных кривых проводили с применением одночленного уравнения Друде:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

где K и λ_0 – вращательная и дисперсионная константы. Для определения констант использовали графические преобразования Лоури (зависимость $1/[\alpha] - \lambda^2$), Янга – Доти ($[\alpha]\lambda^2 - [\alpha]$) и Геллера ($1/[\alpha]\lambda^2 - 1/\lambda^2$). Найденные значения K и λ_0 приведены в табл. 4.

Оптическое вращение пленок из хитозана в форме поликатиона и полиоснования обусловлено вкладом оптически активных хромофоров с отличающимися положениями полос поглощения: $\bar{\lambda}_0 \approx 265$ нм для *C*-формы и $\bar{\lambda}_0 \approx 150$ нм для *O*-формы (см. табл. 4). Вращательная сила пространственно-электронного перехода также различается. Причем модуль величины \bar{K} , полученной для основной формы хитозана, более чем в 30 раз превышает модуль данной величины, полученной для пленки из хитозана в солевой форме.

Были исследованы также бактерицидные свойства пленок хитозана разных химических форм на примере микроорганизмов *E. coli* и *S. aureus* (основные инфекции раневого экссудата). Установлено, что пленочные образцы хитозана в *C*-форме обладают бактерицидной активностью и ингибируют рост культур грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов. Пленочные образцы в *O*-форме в принятых условиях эксперимента эффект ингибирования роста штаммов культур *E. coli* и *S. aureus* не проявили.

В результате проведенных исследований можно констатировать, что пленки из хитозана в форме поликатиона и полиоснования различаются характером кинетики сорбции, прочностными и

Таблица 4

Значения вращательных и дисперсионных констант пленок из хитозана разных химических форм

| Обозначение образца | Химическая форма полимера | Вращательная константа $K \cdot 10^{-6}$ | | | | Дисперсионная константа λ_0 , нм | | | |
|---------------------|---------------------------|--|----------|--------|-----------|--|----------|--------|-------------------|
| | | Лоури | Янг-Доти | Геллер | \bar{K} | Лоури | Янг-Доти | Геллер | $\bar{\lambda}_0$ |
| ХТЗ-87 | С-форма | -1.6 | -1.7 | -1.6 | -1.65 | 270 | 260 | 260 | 265 |
| | О-форма* | -54 | -56 | -55 | -55 | 140 | 160 | 160 | 150 |

* Перевод хитозана в *O*-форму проводили обработкой в 1 Н NaOH.



эластическими показателями, структурой поверхности, оптической активностью и бактерицидными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-12193 офи_м).

Список литературы

1. Современные перспективы в исследование хитина и хитозана : материалы X Междунар. конф. / под ред. В. П. Варламов, В. Ф. Ульяш, А. А. Львова. Н. Новгород, 2010. 362 с.
2. Маслова Г. В., Нудьга Л. А., Петрова В. А. Упаковочные биодegradуемые материалы и защитные покрытия на основе хитозана для рыбной продукции // Рыбпром. 2010. № 2. С. 48–52.
3. Кулиш Е. И., Резяпова Н. Р., Мударисова Р. Х. и др. Термически модифицированные пленки на основе хитозана и антибиотиков цефалоспоринового ряда // Вестн. Башкир. ун-та. 2009. Т. 14, № 2. С. 377–380.
4. Адамян А. А., Добыш С. В., Килимчук Л. Е. и др. Разработка новых биологически активных перевязочных средств и методология их применения // Хирургия. Журн. им. Пирогова. 2004. № 12. С. 10–14.
5. Петрович Ю. А., Григорьянц Л. А., Гурин А. Н., Гурин Н. А. Хитозан: структура свойства. Использование в медицине // Стоматология. 2008. № 4. С. 72–77.
6. Кулиш Е. И., Чернова В. В., Колесов С. В. Пленки биомедицинского назначения на основе хитозана // Вестн. Башкир. ун-та. 2007. Т. 12, № 3. С. 23–25.
7. Seda Tıǧlı R., Karakeçili A., Gümüşderelioǧlu M. In vitro characterization of chitosan scaffolds: influence of composition and deacetylation degree // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2007. Vol. 18, № 9. P. 1665–1674.
8. Verma P., Verma V., Ray P., Ray A. R. Formation and characterization of three dimensional human hepatocyte cell line spheroids on chitosan matrix for in vitro tissue engineering applications // In Vitro Cell. Dev. Biol – Animal. 2007. Vol. 43, № 10. P. 328–337.
9. Панарин Е. Ф., Нудьга Л. А., Петрова В. А. и др. Матрицы для культивирования клеток кожи человека на основе природных полисахаридов – хитина и хитозана // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2009. Т. 4, № 3. С. 42–46.
10. Бузинова Д. А., Хмельницкая Е. А., Шиповская А. Б., Островский Н. В. Культивирование эпителиоподобных клеток на пленочных матриксах из хитозана // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2011. Т. 6, № 1. С. 82–84.
11. Нудьга Л. А., Петрова В. А., Гофман И. В. и др. Химические и структурные превращения в хитозановых пленках в процессе хранения // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 11. С. 1877–1881.
12. Агеев Е. П., Матушкина Н. Н., Вихорева Г. А. Первоапо-рационные свойства пленок термомодифицированного хитозана // Коллоид. журн. 2007. Т. 69, № 3. С. 300–305.
13. Николаев А. Ф., Прокопов А. А., Шульгина Э. С. Термические и деформационные свойства хитозановых пленок // Журн. приклад. химии. 1985. № 8. С. 1870–1874.
14. Федосеева Е. Н., Алексеева М. Ф., Смирнова Л. А. Механические свойства пленок хитозана различной молекулярной массы // Вестн. Нижегород. ун-та. им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 5. С. 58–62.
15. Федосеева Е. Н., Алексеева М. Ф., Нистратов В. П., Смирнова Л. А. Особенности механических испытаний пленок хитозана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 7. С. 42–46.
16. Зоткин М. А., Вихорева Г. А., Кечекьян А. С. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46, № 2. С. 359–363.
17. Агеев Е. П., Вихорева Г. А., Матушкина Н. Н. и др. Зависимость некоторых структурных и транспортных свойств хитозановых пленок от условий их формования и характеристик полимера // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42, № 2. С. 333–339.
18. Зоткин М. А., Вихорева Г. А., Смотрина Т. В., Дербенев М. А. Термомодификация и исследование строения хитозановых пленок // Химич. волокна. 2004. № 1. С. 14–18.
19. Мударисова Р. Х., Кулиш Е. И., Кузина Л. Г. и др. Термомодификация хитозановых пленок как способ регулирования их транспортных свойств // Журн. приклад. химии. 2009. Т. 82, № 8. С. 1380–1383.
20. Вихорева Г. А., Шаблыкова Е. А., Кильдеева Н. Р. Модификация хитозановых пленок глутаровым альдегидом с целью регулирования их растворимости и набухания // Химич. волокна. 2001. № 3. С. 38–41.
21. Кулиш Е. И., Кузина Л. Г., Чудина А. Г. и др. Транспортные свойства хитозановых пленок // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 12, № 3. С. 320–335.
22. Шиповская А. Б., Фомина В. И., Солонина Н. А., Тимофеева Г. Н. Влияние парообразной водно-кислотной среды на свойства хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана : материалы VIII Междунар. конф. М., 2006. С. 157–160.
23. Koralewski M., Bodek K. H., Marczewska K. Optical properties of chitosan in aqueous solution // Polish Chitin Soc. 2006. Monograph XI. P. 29–39.
24. Шиповская А. Б., Казмичева О. Ф., Шмаков С. Л., Щеголев С. Ю. Анизотропия оптической активности упорядоченных фаз ацетатов целлюлозы // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51, № 7. С. 1109–1121.