

**КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА****Н.М.Тожибаева,***Докторант Наманганского государственного университета***Д.М.Саттарова,***Доцент Наманганского государственного педагогического института***О.К.Эргашев***Доктор химических наук, профессор  
Наманганского государственного технического университета*

**Аннотация.** В работе были синтезированы образцы ХЗ *Bombyx mori*. Изучены молекулярно-массовые, структурные характеристики хитозана методами гель-проникающей хроматографии и ЯМР. В результате проведённого исследования композитные плёнки хитозана и поливинилового спирта (ПВС) были получены при различных соотношениях компонентов методом литья. Исследовано, что смешение ПВС с хитозаном повышает прозрачность, гибкость и однородность поверхности. Проведён сравнительный анализ визуальных характеристик плёнок и степени набухания образцов в зависимости от соотношения компонентов.

**Ключевые слова:** хитозан, поливиниловый спирт (ПВС), композитные плёнки, степень набухания, гидрофильность, биополимеры.

**Annotatsiya.** Ishda *Bombyx mori* XZ namunalari sintez qilindi. Xitozanning molekulyar-massaviy, strukturaviy xususiyatlari gel-singib o'tuvchi xromatografiya va YAMR usullari yordamida o'rganildi. Olib borilgan tadqiqotlar natijasida xitozan va polivinil spirtning (PVS) kompozit plyonkalari komponentlarning turli nisbatlarida quyish usuli bilan olindi. PVSni xitozan bilan aralashtirish sirtning shaffofligi, egiluvchanligi va bir xilligini oshirishi o'rganildi. Plyonkalarining vizual xususiyatlari va namunalarning bo'kish darajasi komponentlarning nisbatiga qarab qiyosiy tahlil qilindi.

**Kalit so'zlar:** xitozan, polivinil spirt (PVS), kompozit plyonkalar, bo'kish darajasi, gidrofillik, biopolimerlar.

**Abstract.** The work synthesized *Bombyx mori* XZ samples. The molecular-mass and structural characteristics of chitosan were studied using gel-penetrating chromatography and NMR methods. As a result of the conducted research, composite films of chitosan and polyvinyl alcohol (PVC) were obtained using the casting method at various component ratios. It has been investigated that mixing PVC with chitosan increases the transparency, elasticity, and homogeneity of the surface. A comparative analysis of the visual characteristics of the films and the swelling degree of the samples was conducted depending on the ratio of components.

**Keywords:** chitosan, polyvinyl alcohol (PVC), composite films, swelling degree, hydrophilicity, biopolymers.

**Введение.** Свойства плёнок хитозана зависят от их морфологии, которая определяется молекулярной массой, степенью N-ацетилирования, испарением растворителя и механизмом регенерации свободных аминогрупп. Основные недостатки плёнок на основе чистого хитозана связаны с их слабыми механическими свойствами и умеренной антибактериальной активностью. Наиболее важным способом расширения механических и антибактериальных свойств

хитозановых плёнок является введение различных активных добавок в полимерную матрицу пленки [1].

Смешивание полимеров – это метод широко используемый для получения желаемых полимерных материалов с комбинированными свойствами для конкретных применений. В последнее время смеси природных полимеров приобретают все большее значение благодаря их значительному потенциалу в замене синтетических полимеров во многих областях применения, а также тому, что они являются возобновляемыми ресурсами, нетоксичны, недороги и оставляют биоразлагаемые отходы. Исследование смесей хитозана с синтетическими и природными макромолекулами в последние годы привлекло большое внимание в различных случаях [2].

**Анализ литературы.** Анализ научной литературы показывает, что композитные системы на основе хитозана и поливинилового спирта активно исследуются как перспективные биополимерные материалы с улучшенными физико-химическими и биологическими свойствами. В работах Casariego et al. (2009), Ishihara et al. (2002) и Srinivasa et al. (2003) отмечается, что введение ПВС в матрицу хитозана способствует повышению механической прочности, гидрофильности и биосовместимости плёнок. Современные исследования также подтверждают, что такие композиты обладают выраженными антибактериальными свойствами и высокой технологичностью получения. В целом, литературные данные указывают на перспективность использования системы «хитозан–ПВС» для создания функциональных материалов медицинского и биотехнологического назначения.

**Методология исследования.** В работе применялся комплекс физико-химических методов анализа, включая гель-проникающую хроматографию (ГПХ) для определения молекулярной массы хитозана и ЯМР-спектроскопию для установления его структурных характеристик. Композитные плёнки хитозана и ПВС были получены методом литья из водных растворов при различных соотношениях компонентов. Оценка свойств плёнок проводилась на основе визуального анализа, а также определения степени набухания в водной среде по стандартной гравиметрической методике. Все эксперименты выполнялись в трёхкратной повторности с последующей статистической обработкой результатов.

**Анализ и результаты.** Композитные плёнки получают для различных целей, таких как повышение гидрофильности, улучшение механических свойств, улучшение биосовместимости и повышение антибактериальных свойств. В контакте с кровью хитозан способствует тромбозу и эмболизации, вызванным воздействием поверхности. Выбор полимеров для смешивания с хитозаном зависит от свойства, которое необходимо придать или усилить. Например, гидрофильные свойства хитозана модифицируются путем смешивания с такими полимерами, как с полиэтиленгликолем (ПЭГ) и поливиниловым спиртом (ПВС) [3].

Смешивание хитозана с синтетическими полимерами (ПВС), поливинилпирролидоном (ПВП), полимолочной кислотой (ПМК) широко исследовалось с целью изучения влияния на физические, механические и биологические свойства композитных пленок. Успех синтетических полимеров в качестве биоразлагаемых материалов зависит от их разнообразных механических свойств, химической стойкости и низких производственных затрат по сравнению с природными полимерами [4].

В связи с широким применением хитозана в различных областях, смеси с синтетическими полимерами, обладающими широким спектром физико-химических свойств, были получены различными исследователями методом смешивания в растворе. Поливиниловый спирт и полиэтилен относятся к числу синтетических полимеров, которые часто смешивают с хитозаном. Эти смеси представляют собой новые материалы, обладающие лучшей гидрофильностью, механическими свойствами и биосовместимостью, чем характеристики отдельных компонентов [5].

Целью данной работы было получение композитной плёнки на основе хитозана и поливинилового спирта, исследование степени набухания плёнок и внешних показателей в зависимости от соотношения компонентов в формовочных растворах. Хитозан, полученный из *Bombyx mori* (куколок шелкопряда, Узбекистан), поливиниловый спирт ( $M_w$ -50 кДа, Япония) и уксусная кислота (АА) от Beijing Chem. Works (Beijing SHIJ) использовались в работе. Все химические вещества и растворители применялись без дополнительной очистки. Во всех экспериментах использовались свежеприготовленные растворы.

Для определения молекулярной массы образцов был использован метод Гель-проникающей хроматографии (ГПХ) проводилась на жидкостном хроматографе компании Waters. ЯМР спектрометр Bruker 600 MHz использовался для изучения химического строения, функциональных групп образцов хитозана. Образцы плёнок получали методом литья.

Выделение хитина из куколок шелкопряда *Bombyx mori* и синтез хитозана проводились в соответствии с ранее опубликованной нами работой [6].

Молекулярная масса и индекс полидисперсности образцов определялись методом GPC на жидкостном хроматографе компании Waters Corporation. Скорость потока составляла 0,50 мл/мин при давлении psi-612. Хроматографическая система включала насос серии Waters 1515 HPLS и рефрактометрический детектор Waters 2414. Использовалась колонка WATO11545 (размеры 300 мм × 7,8 мм). Температура колонки поддерживалась на уровне 35 °С. В качестве стандарта для калибровки применялся полиэтиленгликоль. Растворителем служила смесь 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  / 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Раствор хитозана концентрацией 10 г/л готовили растворением 5 г хитозана в 500 мл 0,1 М уксусной кислоты с последующим перемешиванием и нагреванием при 60 °С в течение ночи. Раствор фильтровали для удаления пыли и примесей.

Воздушные пузырьки удаляли выдерживанием раствора при комнатной температуре в течение 2 часов.

Аналогично готовили 10 г/л раствор ПВС, растворяя 5 г поливинилового спирта в 500 мл предварительно нагретой дистиллированной воды. Затем раствор перемешивали и выдерживали при температуре около 90 °С в течение 2 часов.

Смешанные плёнки хитозана и ПВС получали при различных соотношениях компонентов. Водный раствор ПВС добавляли по каплям в раствор хитозана при постоянном перемешивании при температуре около 90 °С. После смешивания перемешивание продолжали в течение 30 минут. Объёмная доля ПВС в растворе хитозана составляла от 0 до 50%.

Плёнки из полученных однородных растворов формировали методом литья на чашки Петри с последующей сушкой при 60 °С в течение 48 часов. После этого плёнки хранили в вакуумном эксикаторе над свежим силикагелем до использования. Все полученные плёнки были прозрачными и не содержали воздушных пузырьков. Аналогичные плёнки из чистого хитозана и чистого ПВС готовили тем же методом и использовали в качестве контрольных образцов. Плёнки хитозана нейтрализовали раствором 0,1 М NaOH в течение ночи, затем тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали.

Поведение плёнок при набухании оценивали путём погружения смешанных плёнок в дистиллированную воду при комнатной температуре на 12 часов. Избыточную воду с поверхности плёнок удаляли фильтровальной бумагой, после чего фиксировали массу образцов. Для каждого образца процедуру повторяли не менее трёх раз.

Степень набухания рассчитывали по следующей формуле:

$$C/H(\%) = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

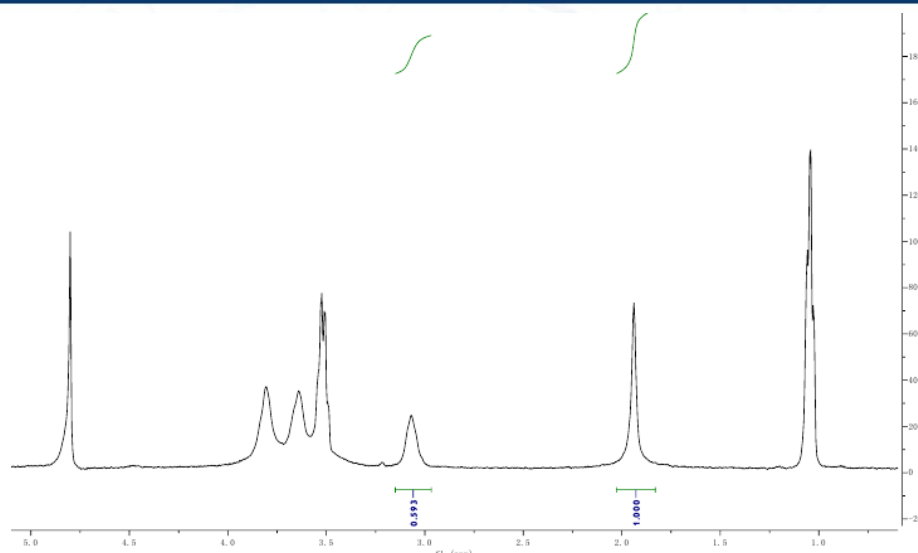
где  $W_1$  — масса полностью высушенного образца,

$W_2$  — масса набухшего образца.

Для идентификации хитозана была проведена  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия при 600 МГц и 25°С. Спектр образца показал все пики соответствующие структуре хитозана.

$^1\text{H}$  ЯМР спектр образца показал все пики соответствующие структуре хитозана  
Рис 1.

Исследование молекулярной массы и степени полидисперсности образца хитозана методом ГПХ показали что молекулярная весовая масса хитозана равна 119 кДа, а степень полидисперсности 1.4.



**Рис.1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр образца хитозана при условиях 600 МГц, 25 °С и 90° пульсах**

В ходе исследования были получены шесть образцов композиционных плёнок на основе хитозана и поливинилового спирта. Все образцы характеризовались однородной структурой и равномерным формированием по поверхности чашек Петри. Результаты внешней оценки композиционных плёнок ХЗ/ПВС представлены в табл.1.

**Таблица 1. Внешние характеристики композитных плёнок ХЗ/ПВС**

№	Соотношение Хитозан:ПВС (мл)	Внешний вид	Прозрачность	Гибкость	Особенности поверхности
1	100:0	Ровная, тонкая	Средняя	Низкая	Хрупкие, видны усадочные линии
2	80:20	Однородная	Средняя-высокая	Умеренная	Поверхность ровная, небольшие трещины
3	75:25	Гладкая	Высокая	Умеренно высокая	Равномерная толщина, без пузырей
4	70:30	Ровная, пластичная	Высокая	Высокая	Легко отделилась от подложки, ровные края
5	60:40	Гладкая, блестящая	Очень высокая	Высокая	Поверхность однородная, хороший блеск
6	50:50	Ровная, мягкая	Очень высокая	Очень высокая	Равномерная структура, без дефектов

Из таблицы 1 видно, что свойства плёнок меняются в зависимости от соотношения ХЗ/ПВС. Чистый хитозан даёт более хрупкую плёнку тогда как добавление ПВС повышает прозрачность, гибкость и однородность поверхности. Наиболее выраженные положительные визуальные характеристики отмечены у образцов с соотношениями 60:40 и 50:50.

Такие результаты подтверждают формирование композиционной структуры и возможное наличие межмолекулярного взаимодействия между аминокетонами хитозана и гидроксильными группами ПВС.

Таким образом, экспериментально установлено, что увеличение доли ПВС способствует повышению эластичности, улучшению плёнообразующих свойств и формированию более стабильной композиционной структуры. Наблюдаемые результаты согласуются с литературными данными, где отмечается положительное влияние ПВС на механическую прочность и гибкость биополимеров на основе хитозана. Результаты анализа степени набухания показали, что все образцы композитных плёнок продемонстрировали значительно более высокую степень набухания по сравнению с плёнкой из чистого хитозана, что указывает на их более высокую гидрофильность.

Степень набухания для композитных плёнок варьировалась от 1035% до 2128%, тогда как для плёнок из чистого хитозана и чистого ПВС она составляла 90% и 680% соответственно. Это свидетельствует о том, что поведение набухания в значительной степени зависит от содержания ПВС в смеси.

Это объясняется тем, что ПВС является водорастворимым полимером, и его смешивание с хитозаном способствует увеличению водопоглощения за счёт роста количества гидрофильных групп (–ОН) в системе.

**Заключение.** В работе были синтезированы образцы ХЗ *Bombyx mori* с  $M_w$  равной 119 кДа. В качестве растворителей использовалась уксусная кислота. В результате проведённого исследования композитные плёнки хитозана и ПВС были получены при различных соотношениях компонентов методом литья. Чистый хитозан даёт более хрупкую плёнку, тогда как добавление ПВС повышает прозрачность, гибкость и однородность поверхности. Наиболее выраженные положительные визуальные характеристики были найдены у образцов с соотношениями 60:40 и 50:50. Установлено, что увеличение доли ПВС в композиции повышает прозрачность, эластичность и однородность поверхности плёнок по сравнению с чистым хитозаном. Было выявлено, что степень набухания для композитных плёнок значительно возросла по сравнению с плёнками чистых полимеров, что объясняется за счёт роста количества гидрофильных групп (–ОН) в системе.

#### Использованная литература:

1. A .Casariego, B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeira, L.Cruz, R. Diaz and A.A.Vicente, Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. Food Hydrocolloids. 23, 2009.p.1895–1902.
2. D. Wood. European patents for biotechnological inventions-past, present and future. World Patent Information. 23, 2001. p. 339
3. M. Ishihara, K. Nakanishi, K. Ono, M. Sato, M. Kikuchi, Y. Saito, H. Yura, T. Matsui, H. Hattori, M. Uenoyama and A. Kurita, Biomaterials, 23, 2002. P.833

4. K.El.Bourakadi, N. Merghoub, M. Fardioui, M.E.M. Mekhzoum, I.M. Kadmiri, E.M. Essassi. Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazolum-montmorillonite bio-nanocomposite films. Mechanical, morphological and antimicrobial properties. *Composites. Engineering*. 172 .2019, p. 103-110
5. P. C. Srinivasa, M. N. Ramesh, K. R. Kumar and R. N. Tharanathan, *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53, 431 (2003).
6. Саггарова Д.М. Получение нанопроволок карбоксиметилхитозана методом электроформования (2019). *International Journal of Materials and Science*, США, 9(2), стр. 29–33.

