

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Физико-химические свойства водных дисперсий оболочечных
наночастиц аспарагината хитозана**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы
направления 04.03.01 «Химия»
Института химии
Мажикеновой Алии Максимовны

Научный руководитель:
ассистент

Дундина К.М.

Заведующий кафедрой
д.х.н, профессор

Шиповская А.Б.

Саратов 2026

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Наночастицы на основе хитозана (CS) привлекают внимание исследователей своей биосовместимости, биоразлагаемостью, биологической активностью. Благодаря указанным свойствам данные наночастицы перспективны в медицине, фармакологии, нанопотонной биосенсорике, нанофлюидике, а также в сельском хозяйстве. Однако классические методы получения наночастиц предполагают использование реагентов, образующих дополнительные сшивки по аминогруппе [1], что приводит к снижению биологической активности частиц хитозана. В связи с этим частицы аспарагината хитозана полученные в процессе противоионной конденсации представляют интерес тем, что обладают собственной биологической активностью, так как в этом случае не требуется введение сшивающего агента. Однако получаемые дисперсии кинетически нестабильны, что препятствует их практическому применению.

Одним из наиболее эффективных подходов к решению этой проблемы является создание защитной оболочки на поверхности наночастиц. Традиционно для этого используют тетраэтоксисилан (TEOS), однако при его гидролизе выделяется побочный продукт – этанол, который вызывает нежелательное осаждение хитозана, что существенно ограничивает его применение. Для устранения этой проблемы в данной работе для стабилизации наночастиц аспарагината хитозана предлагается использование биологически и фармакологически активных золь-гель прекурсоров кремния и титана [2]. При гидролизе выделяется глицерин и в отличие от этанола, он является пластификатором, что позволяет сформировать на поверхности наночастиц аспарагината хитозана прочную биосовместимую оболочку, сохраняя их биологическую активность. Кроме того, использование биологически активных прекурсоров открывает возможность не только коллоидной стабилизации, но и придания наночастицам дополнительных функций.

Целью данной работы является изучение влияния природы золь-гель прекурсоров на основе кремния и титана на физико-химические характеристики

водных дисперсий оболочечных наночастиц аспарагината хитозана. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести анализ ИК-спектров оболочечных наночастиц аспарагината хитозана для подтверждения формирования защитной оболочки на поверхности наночастиц;
2. Установить влияние золь-гель прекурсоров на гидродинамические и поверхностные свойства нанодисперсии аспарагиновокислого хитозана;
3. Определить влияние модификаторов на основные размерные и электрохимические характеристики дисперсии оболочечных наночастиц аспарагината хитозана;
4. Оценить ростостимулирующую активность водных дисперсий оболочечных наночастиц аспарагината хитозана.

В качестве **объектов** исследования использовались следующие реагенты: хитозан со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 моль % (ООО «Биопрогресс», РФ); D-аспарагиновая кислота (ООО «Вектон», РФ); L-аспарагиновая кислота фармакологической степени чистоты (АО «Биоамид», РФ), золь-гель прекурсоры тетраглицеролат кремния ($\text{Si}(\text{OGly})_4$), тетраполиэтиленгликоколят кремния ($\text{Si}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}]$) и титана ($\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}]$), метилтриглицеролат ($\text{MeSi}(\text{OGly})_3$) и диметилдиглицеролат ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{OGly})_2$). Все прекурсоры были изготовлены Институтом органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, РФ., родамин 6 G.

Структура и объем. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 6 обсуждения результатов, заключения, списка используемых источников, включающего 37 наименований. Работа изложена на 50 стр., включает 10 рисунков и 13 таблиц.

Основное содержания работы

1 Получение оболочечных наночастиц аспарагината хитозана

Получение оболочечных наночастиц аспарагината хитозана основано на процессе противоионной конденсации при растворении хитозана в водном растворе аспарагиновой кислоты с последующим гидролизом и конденсацией золь-гель прекурсоров (тетраглицеролата, тетраполиэтиленгликолята, метилтриглицеролата диметилдиглицеролат кремния и тетраполиэтиленгликолята титана) и образованием защитной оболочки на поверхности наночастиц для препятствия агрегации и седиментации. Такой подход позволяет получать агрегативно устойчивые наночастицы аспарагината хитозана.

2 Инфракрасная спектроскопия порошка оболочечных наночастиц аспарагината хитозана

Для подтверждения присутствия в модифицированных наночастицах структурных элементов, характерных для золь-гель прекурсоров, было проведено ИК-спектроскопическое исследование. Провели сравнение спектров исходного порошка хитозана, аспарагиновокислого хитозана и аспарагината хитозана, модифицированного кремний- и титансодержащими прекурсорами: диметилдиглицеролатом, метилтриглицеролатом, тетраполиэтиленгликолятом кремния и тетраполиэтиленгликолятом титана.

Показаны типы колебания и соответствующие им частоты полос поглощения для ИК-спектров хитозана, аспарагината хитозана и оболочечных наночастиц аспарагината хитозана. В частности, вовлеченных в систему внутри- и межмолекулярных водородных контактов NH- и OH-связей, -NHCO- групп (Амид I и Амид II), симметричных и ассиметричных колебаний CH- и CN-связей, валентных и деформационных колебаний фрагментов глюкопиранозного кольца.

Главным доказательством формирования оболочечных наночастиц аспарагината хитозана является наличие новых сигналов. В образцах с Si-содержащим покрытием регистрируется полоса $\nu(\text{Si-O-Si})$ при $\sim 1095\text{--}1101\text{ см}^{-1}$, что подтверждает формирование полисилоксановой сетки. Для образца с

Ti[O(C₂H₄O)]₉H полоса $\nu(\text{Ti-O-Ti})$ при 1098 см⁻¹ и дополнительная полоса при 900 см⁻¹ ($\nu \text{ Ti-O}$) подтверждают образование оболочки на поверхности частиц. Для Me₂Si(OGly)₂ и MeSi(OGly)₃ наблюдаются полосы $\nu(\text{Si-C})$ при 1043–1045 см⁻¹, указывая на ковалентное закрепление метильных групп в гибридной оболочке.

Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает, что для всех исследованных прекурсоров (Si(OGly)₄, Si[O(C₂H₄O)]₉H, Ti[O(C₂H₄O)]₉H, MeSi(OGly)₃, Me₂Si(OGly)₂) формирование оболочки происходит за счет водородных связей на поверхности наночастиц аспарагината хитозана.

3 Гидродинамические свойства водной дисперсии оболочечных наночастиц аспарагината хитозана

Ранее в работе [3] показано, что нестабилизированные частицы ведут себя как катионный полиэлектролит с частично скомпенсированным зарядом: для них характерно снижение вязкости при разбавлении с небольшим максимумом на кривой концентрационной зависимости. В настоящей работе исследованы гидродинамические свойства аспарагината хитозана модифицированными золь-гель прекурсорами. Все образцы демонстрируют характерное для полиэлектролитов возрастание приведенной вязкости при разбавлении.

Поскольку концентрационная зависимость приведённой вязкости имеет нелинейный характер, классические методы экстраполяции, например, уравнение Хаггинса, неприменимы для определения предельного числа вязкости. В связи с этим для нахождения предельного числа вязкости использованы координаты Иржака–Баранова. В ходе исследования установлено схожие значения характеристической вязкости для водных дисперсий аспарагината хитозана стабилизированных золь-гель прекурсорами на основе кремния и титана.

Проанализировав данные, можно заключить, что модификация золь-гель прекурсором приводит к существенному изменению гидродинамических параметров дисперсий. Исходная система на основе аспарагината хитозана характеризуется наименьшими значениями характеристической вязкости 10.6

дл/г и эффективного радиуса макроklubка. Добавление любого из исследованных прекурсоров приводит к увеличению характеристической вязкости более чем вдвое и росту эффективного радиуса макроklubка или нескольких макроklubков в составе частицы.

Установлено, что для систем $CS \cdot D\text{-AspA} \cdot Si(OGly)_4$ и $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si(OGly)_4$ гидродинамические характеристики практически идентичны. Это позволяет предположить, что при использовании данного стабилизатора хиральность аспарагината не оказывает определяющего влияния на размер формирующихся наночастиц в условиях проведенного эксперимента.

4 Поверхностные свойства модифицированной нанодисперсии аспарагината хитозана

4.1 Поверхностные свойства аспарагината хитозана стабилизированного тетраглицеролатом кремния

Измерение поверхностной энергии нанодисперсий сопряжено с такими методологическими сложностями, как метастабильность системы, размерные эффекты и неоднородность поверхности наночастиц и т. д. [4–6]. В случае полимерных нанодисперсных систем проблемой являются также экспериментальные ограничения при исследовании малых концентраций вещества и, соответственно, ограниченного количества наночастиц. В настоящей работе проведена модификация метода пластины Вильгельми для определения поверхностной энергии нанодисперсий аспарагината хитозана. Ключевой особенностью модифицированного подхода является статичность пластины Вильгельми при проведении эксперимента. В качестве пластины Вильгельми используют бумажный обеззоленный фильтр «Синяя лента», обеспечивающий быструю полную смачиваемость пластины жидкой средой.

Проверка модифицированной версии метода Вильгельми на стандартных жидкостях показала тождественность полученных значений поверхностного натяжения справочным данным.

Положительная апробация предложенной модификации метода Вильгельми аргументировала проведение исследования поверхностного

натяжения наноструктурированного L -(D -)аспарагината CS в широком диапазоне концентраций полимера. Установлено, что концентрационная зависимость σ водных нанодисперсий $CS \cdot L$ -(D -)AspA \cdot Si(OGly) $_4$ имеет немонотонный характер и не зависит от способа получения наноструктурированной системы.

При выдерживании свежеприготовленных нанодисперсий в условиях комнатной атмосферы отмечается повышение поверхностного натяжения. Это может быть следствием частичной агрегации частиц, но не очень значительной. Примечательно, что после кратковременного диспергирующего ультразвукового воздействия (15 с) значения σ возвращаются к исходным показаниям, характерным для свежеприготовленной наноструктурированной системы.

Проведена также оценка влияния индивидуальных компонентов (GlyOH и Si(OGly) $_4$) глицеринового раствора тетраглицеролата кремния на поверхностную активность водных растворов L -(D -)аспарагината хитозана. Оказалось, что инкорпорация глицерина слабо влияет на поверхностное натяжение водных растворов хитозана и кислоты. Однако введение тетраглицеролата кремния приводит к существенному снижению σ по сравнению с контрольными растворами. При этом для растворов L -(D -)аспарагината хитозана эффект понижения поверхностной активности при введении Si(OGly) $_4$ выражен в большей мере, чем для растворов L -(D -)аспарагиновой кислоты. Стало быть, поверхностная энергия нанодисперсии в значимой степени обусловлена вкладом оболочечного полисилоксанового покрытия, образующегося в результате химической функционализации тетраглицеролата кремния на поверхности наночастиц.

4.2 Поверхностные свойства аспарагината хитозана стабилизированного золь-гель прекурсорами на основе кремния и титана

Проведена оценка влияния различных золь-гель прекурсоров на поверхностное натяжение водных дисперсий аспарагината хитозана. Поверхностное натяжение фиксировали в динамике – на 1, 7, 14 и 28 сутки после приготовления образцов.

Установлено, что большинство исследованных систем с оболочечным покрытием демонстрируют близкие значения поверхностного натяжения (67 ± 2). Исключением является система с монометильным замещением, которая проявляет минимальную поверхностную активность.

Таким образом, выявлено, что концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных дисперсий $CS \cdot L-(D-)AspA \cdot Si(OGly)_4$ носит немонотонный характер вследствие агрегации наночастиц и полиэлектролитного набухания. Доказано влияние защитной оболочки: система с $Si(OGly)_4$ обеспечивает наиболее низкое и стабильное поверхностное натяжение по сравнению с титансодержащим аналогом.

5 Размерные характеристики оболочечных наночастиц аспарагината хитозана

В данной работе в ходе исследования методом динамического светорассеяния установлено, что природа золь-гель прекурсора оказывает влияние на размерные характеристики дисперсий на основе *L*-аспарагината хитозана.

Установлено, что диаметр наночастиц свежеполученной дисперсии возрастает в ряду $Me_2Si(OGly)_2 \rightarrow Si[O(C_2H_4O)_9H] \rightarrow MeSi(OGly)_3 \rightarrow Si(OGly)_4 \rightarrow Ti[O(C_2H_4O)_9H]$. При этом наименьшую полидисперсность демонстрирует модифицированная $Si(OGly)_4$, а наибольшую – $Ti[O(C_2H_4O)_9H]$.

Для свежеприготовленных нанодисперсий отмечается монодисперсность. Однако во времени для всех дисперсий, за исключением системы с $Si(OGly)_4$ индекс полидисперсности (PDI) становится больше 0.5.

Изучение агрегативной устойчивости показало, что размерные характеристики нанодисперсий, модифицированных $Si(OGly)_4$ остаются стабильными в процессе хранения. В отличие от этого, для образцов, с золь-гель прекурсором $Ti[O(C_2H_4O)_9H]$ наблюдается повышение полидисперсности, а для $MeSi(OGly)_3$ и $Me_2Si(OGly)_2$ наблюдается рост среднего размера частиц.

Таким образом, прекурсоры $Si(OGly)_4$ и $Si[O(C_2H_4O)_9H]$ продемонстрировали наибольшую эффективность в стабилизации дисперсных систем. На основании этого в следующем этапе работы была проведена оценка

влияния концентрации полимера на размерные характеристики нанодисперсий аспарагината хитозана, стабилизированными данными золь-гель прекурсорами.

Установлено, что концентрационная зависимость размера частиц системы $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si[O(C_2H_4O)_9H]$ в исследуемом диапазоне концентраций неоднородна. Для нанодисперсий аспарагината хитозана, модифицированных прекурсором $Si(OGly)_4$, установлена немонотонная концентрационная зависимость размерных характеристик.

Сравнительный анализ двух систем показывает, что природа полисилоксановой оболочки ($Si(OGly)_4$ или $Si[O(C_2H_4O)_9H]$) оказывает влияние на концентрационное поведение. Система с $Si[O(C_2H_4O)_9H]$ склонна к плавному росту размера частиц и повышению однородности фракций с повышением концентрации, в то время как система с $Si(OGly)_4$ демонстрирует более сложное поведение с образованием крупных частиц в среднем диапазоне концентраций.

6 Электрохимические характеристики водных дисперсий аспарагината хитозана

Электрохимические характеристики наночастиц аспарагината хитозана с Si- или Ti-содержащим покрытием, за исключением $Me_2Si(OGly)_2$, соответствуют кинетически стабильным нанодисперсиям. Водная нанодисперсия аспарагината хитозана, модифицированная $Me_2Si(OGly)_2$, характеризуется аномально высоким значением ζ -потенциала наночастиц и проводимости системы.

Наблюдения во времени показали стабильность электрохимических характеристик нанодисперсий, модифицированных $Si(OGly)_4$. В противоположность этому, для образцов, стабилизированных с применением золь-гель прекурсора $Ti[O(C_2H_4O)_9H]$, в процессе хранения зафиксировано значительное снижение ζ -потенциала. По результатам проведенного исследования установлено, что наиболее стабильные во времени значения дзета-потенциала характерны для систем, стабилизированных прекурсорами $Si[O(C_2H_4O)_9H]$ или $Si(OGly)_4$.

Для системы $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si[O(C_2H_4O)_9H]$ в процессе разбавления наблюдается монотонное снижение значений дзета-потенциала. В системе $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si(OGly)_4$ зависимость носит иной характер дзета-потенциал уменьшается через максимум.

Зависимость электропроводности от концентрации для обеих систем имеет схожий характер: при разбавлении проводимость закономерно уменьшается. Это объясняется снижением общего количества носителей заряда в растворе за счет уменьшения концентрации полиэлектролита.

7 Ростостимулирующая активность модифицированных нанодисперсий аспарагината хитозана

Отметим, что ранее изучена ростостимулирующая активность систем с тетраглицеролатом кремния, поэтому в настоящей работе мы оценивали ростостимулирующую активность водных нанодисперсий аспарагината хитозана, стабилизированного тетраполиэтиленгликолями кремния и титана. Результаты исследования показали, что обе изученные системы проявили ростостимулирующую активность, превосходящую контроль.

Исследовали визуализацию транспорта наночастиц аспарагината хитозана в тканях гороха. Для этого в состав дисперсии $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si(OGly)_4$ вводили флуоресцентную метку – родамин 6G. В качестве контрольных образцов использовали дисперсию без родамина, а также воду с родамином 6G.

На микрофотографиях срезов корней и гипокотыля после 4-суточной инкубации в системе с родамином наблюдается интенсивная флуоресценция (580–630 нм) как в корнях, так и в гипокотыле, что свидетельствует о проникновении наночастиц в ткани. В корне краситель локализуется преимущественно в периферических тканях – ризодерме и экзодерме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено, что методом ИК-спектроскопии наблюдается сохранение характерных полос присущих хитозану и его солевой форме – аспарагинату хитозана. Образование оболочки в основном подтверждается появлением новых сигналов: $\nu(\text{Si-O-Si})$ при 1095–1101 см^{-1} для кремнийсодержащих образцов, $\nu(\text{Ti-O})$ приблизительно при 900 см^{-1} для предшественника титана и $\nu(\text{Si-C})$ при 1043–1045 см^{-1} для метилированных систем, что свидетельствует о ковалентном закреплении органических фрагментов внутри гибридной оболочки.

Выявлено, что все исследованные модифицированные нанодисперсии аспарагината хитозана демонстрируют полиэлектролитный эффект. Вязкость раствора незначительно изменяется (22.6–25.9 дл/г), а эффективный радиус макромолекул составляет 42–44 нм. Система, содержащая диметилдиглицеролат кремния, имеет наибольший радиус, а система, содержащая тетраглицеролат кремния – наименьший.

Разработана модификация метода пластины Вильгельми, позволяющая точно измерять поверхностное натяжение нанодисперсий. Отмечено, что зависимость σ от концентрации для $\text{CS}\cdot\text{L-(D-)}\text{AspA}\cdot\text{Si(OGly)}_4$ немонотонная (три области). Длительное хранение приводит к частичному увеличению σ из-за агрегации, но ультразвуковая обработка позволяет восстановить исходные значения. Среди всех прекурсоров тетраглицеролат кремния демонстрирует самое низкое и наиболее стабильное поверхностное натяжение во времени, в то время как метилтриглицеролат кремния – самое высокое.

Показано, что система, содержащая Si(OGly)_4 , имеет высокую стабильность к агрегации и наименьшую полидисперсность. Напротив, титансодержащий и метилированные прекурсоры привели к образованию двух фракций и увеличению индекса полидисперсности более чем на 0.5 с течением времени. Кинетически стабильные нанодисперсии имели дзета-потенциал 35–40 мВ и проводимость 0.58–0.73 мСм/см. Аномально высокие значения ($\zeta \approx 242$ мВ) были зафиксированы для $\text{CS}\cdot\text{L-AspA}\cdot\text{Me}_2\text{Si(OGly)}_2$. Титансодержащий

прекурсор вызвал резкое падение дзета-потенциала через 28 дней, в то время как тетраглицеролат кремния характеризовался стабильным дзета-потенциалом с течением времени. При разбавлении $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si(O\text{Gly})_4$ дзета-потенциал увеличивается, достигая максимума в 45 мВ при концентрации 0.03 г/дл, что указывает на образование электростатически стабилизированных частиц даже при чрезвычайно низких концентрациях.

Установлено, что наночастицы, стабилизированные $Ti[O(C_2H_4O)_9H]$ и $Si[O(C_2H_4O)_9H]$, проявляют ростостимулирующее действие и гербицидную активность, при этом их миграция ограничена корневой системой.

Таким образом, на основе электрохимических, размерных характеристик, а также гидродинамических и поверхностных свойств определено, что тетраглицеролат кремния является наиболее перспективным модификатором для получения кинетически стабильных дисперсий наночастиц аспарагината хитозана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Vaezifar S., Razavi S., Golozar M.A., Karbasi S., Morshed M., Kamali M. Effects of Some Parameters on Particle Size Distribution of Chitosan Nanoparticles Prepared by Ionic Gelation Method // Journal of Cluster Science. 2013, Vol. 24, P. 891–903.
2. Khonina T.G., Safronov A.P., Ivanenko M.V., Shadrina E.V., Chupakhina O.N. Features of silicon– and titanium–polyethylene glycol precursors in sol–gel synthesis of new hydrogels // Journal of Materials Chemistry B. 2015. Vol. 3. P. 5490–5500
3. Шипенко К.М., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. Процессы структурообразования при получении наночастиц *L*- и *D*-аспарагината хитозана // Журнал физической химии. 2024. Т. 98, № 8. С. 133–141.
4. Emelianenko A.M., Voinovich L.B. Role of disperger particles in physical-chemical movement of nanofluids // Colloid Journal. 2023. Vol. 85 №6. P. 727–737.
5. Antonov D., Islamova A.G., Strizhak P. Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces: Features of Interaction with Liquid Drops // Materials. 2023. Vol. 16 №17. P. 5932.
6. Traciak J., Żyła G. Effect of nanoparticles saturation on the surface tension of nanofluids // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 363. P.119937.