

МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ВЛИЯНИЕ ТРИЭТАНОЛАМИНА НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ
ДИСПЕРСИЙ ОБОЛОЧЕЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ АСПАРАГИНАТА
ХИТОЗАНА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 – Химия

Института химии

Приданкиной Дарьи Владимировны

Научный руководитель

Заведующий кафедрой

д. х. н., профессор

А.Б. Шиповская

подпись, дата

Саратов 2026

Введение в научно-исследовательскую работу: хитозан обладает биосовместимостью, низкой токсичностью и высокой химической модифицируемостью благодаря наличию гидроксильных и аминогрупп в его структуре [1–2]. Растворение данного полисахарида в кислотах приводит к протонированию аминогрупп, что увеличивает химическую и биологическую активность. Свойства образующихся при этом солевых форм зависят от природы применяемой кислоты-растворителя и определяет область их применения. Например, биологически активные водно-кислотные системы на основе хитозана являются перспективной основой для формирования полимерных наночастиц, получаемых методами соосаждения, ионного гелеобразования, эмульсионного сшивания и др [3]. Однако недостатком данных классических способов получения наночастиц является частичная или полная потеря биологической активности хитозана [1–3]. В связи с этим актуальна разработка подходов с сохранением протонированных аминогрупп в структуре хитозановых макроцепей.

Целью работы является исследование влияния триэтанолamina на свойства водных дисперсий оболочечных наночастиц аспарагината хитозана ($CS \cdot L-AspA$).

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Получение водных дисперсий наночастиц аспарагината хитозана, стабилизированных тетраглицеролатом кремния ($Si(OGly)_4$);
2. Получение доказательств наличия свободного пространства внутри частиц;
3. Модифицирование дисперсий частиц триэтанолamiном (ТЭА), установление наиболее оптимального этапа введения модификатора: до или после нанесения на наночастицы поверхностного оболочечного покрытия;
4. Определение размерных характеристик наночастиц $CS \cdot L-AspA \cdot Si$ и оценка влияния ТЭА на данные параметры;

5. Изучение влияния ТЭА на реологические свойства системы $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si$ разной степени концентрирования;
6. Оценка влияния ТЭА на ростостимулирующую активность системы $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si$.

Структура и объем работы. Работа изложена на 69 листах, содержит 23 рисунка, 8 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, приложения, техники безопасности и списка используемых источников, включающего 65 наименований.

В литературном обзоре осуществлен поиск литературных данных о свойствах полимерных наночастиц, методах получения наночастиц на основе хитозана, о физико-химических свойствах нанодисперсий хитозана, о реологии наноразмерных жидкостей и о биологической активности наноразмерного хитозана.

В экспериментальной части получены водные дисперсии наночастиц аспарагината хитозана $CS \cdot L\text{-AspA}$, при мольном соотношении 1.26 моль/осново-моль из растворов с $C_{CS} = 0.3$ г/дл, $C_{L\text{-AspA}} = 0.3$ г/дл и 1.69 моль/осново-моль из растворов с $C_{CS} = 0.3$ г/дл, $C_{L\text{-AspA}} = 0.4$ г/дл: исходные и модифицированные введением тетраглицеролата кремния для формирования поликсилосанового оболочечного покрытия, а так же добавкой 50% триэтаноламина, вводимого в различных объемах ($V = 0.04 - 0.12$ мл).

Для получения водных дисперсий наночастиц аспарагината хитозана ($CS \cdot L\text{-AspA}$) навески порошков CS , $L\text{-AspA}$ растворяли в бидистиллированной воде на колбонагревателе UED-100DS (UED Group, Китай) при $50.0 \pm 0.5^\circ C$ и перемешивании магнитной мешалкой в течение 2 час. Систему фильтровали через фильтр Шотта-160.

Формирование защитной оболочки наночастиц $CS \cdot L\text{-AspA}$ проводили с использованием глицеринового раствора тетраглицеролата кремния (Si), который в водной среде претерпевает гидролиз и последующую конденсацию с образованием полисилоксановой сетки, формирующей защитную оболочку частицы. В профильтрованную систему добавляли $Si(OGly)_4$ в количестве 0.08 г

на каждые 25 мл раствора, снова ставили на магнитную мешалку и оставляли на 5 ч при $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В результате формировались агрегационно и седиментационно стабильные дисперсии оболочечных наночастиц.

В параллельно приготовленные водные дисперсии аспарагината хитозана (до или после формирования защитной оболочки) добавляли 40-120 мкл 50% ТЭА. После снова фильтровали через фильтр Шотта-160.

С помощью различных методов определены: физико-химические свойства (методы динамического рассеяния света, ротационной вискозиметрии), биостимулирующая активность (проращиванием микрозелени пшениц и льна).

Обсуждение результатов работы содержит результаты и выводы по проделанной работе.

Для доказательства наличия в гидратированной структуре полученных наночастиц свободного (т.е. не занятого макроклубками) объема была изучена их способность к сольubilизации гидрофобной 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д), растворимость которой в воде при 20°C не превышает 0.031–0.054 г на 100 мл воды. В щелочной среде растворимость данной кислоты повышается, поскольку в таких условиях 2,4-Д образует водорастворимые соли. В кислой среде растворимость, напротив, снижается.

Для проведения сольubilизации 1 г порошка 2,4-Д вносили в 20 мл водной дисперсии частиц или в 20 мл воды (контроль) и выдерживали в течение 6–28 сут при 25 или 80°C и периодическом перемешивании на магнитной мешалке в течение 6–8 часов в день. Сольubilизацию 2,4-Д изучали методами гравиметрии и ВЭЖХ.

Данные определения растворимости 2,4-Д в воде или в дисперсии частиц, полученные гравиметрическим определением массы нерастворившейся кислоты, представлены в таблице 1. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что растворимость 2,4-Д в дисперсии частиц была в 2–4 раза выше по сравнению с водой.

Методом ВЭЖХ установлено, что в надосадочной жидкости после осаждения полимера и центрифугирования пик 2,4-Д отсутствует, тогда как в контрольном образце (вода) кислота детектируется. Это подтверждает инкапсуляцию солюбилизированного пестицида во внутреннюю полость наночастиц. Использование NaOH при пробоподготовке признано нецелесообразным из-за образования солей, мешающих анализу.

Для всех систем наночастиц CS·L-AspA ([CS]:[AspA] = 0.3:0.3 г/дл:г/дл) средний индекс полидисперсности составляет ≈ 0.55 , что свидетельствует об умеренной полидисперсности и наличии нескольких фракций. Преобладают частицы с $d_{\text{ср}} \approx 900\text{--}1500$ нм; остальные имеют размеры <900 нм или >4000 нм.

При введении ТЭА до формирования оболочки средний диаметр частиц уменьшается с ≈ 1200 нм до $900\text{--}1000$ нм, а после нанесения оболочки дополнительно снижается до $600\text{--}900$ нм. При этом Pi возрастает с 0.45 до $0.56\text{--}0.93$, особенно при высоких объёмах ТЭА. Добавление ТЭА в уже оболочечные частицы также снижает диаметр (с ≈ 1200 нм до $800\text{--}1100$ нм), но Pi меняется незначительно. ζ -потенциал при введении ТЭА до формирования оболочки снижается с 65 мВ до $45\text{--}52$ мВ ($0.04\text{--}0.10$ мл), а при добавлении в оболочечные частицы – до $44\text{--}58$ мВ. Во всех случаях ζ -потенциал остаётся выше 30 мВ, что обеспечивает коллоидную стабильность.

Установлено, что момент введения ТЭА (до или после формирования защитной оболочки) не влияет на конечные характеристики дисперсий наночастиц CS·L-AspA. Однако для обеспечения максимальной доступности реакционных центров и отсутствия пространственных препятствий взаимодействия добавки с поверхностью частиц предпочтительным является внесение модификатора до стадии формирования оболочки. Соответственно, в дальнейших исследованиях ТЭА добавляли к необолочечным наночастицам.

При добавлении ТЭА во всех исследованных образцах наблюдалось закономерное увеличение pH: с исходных значений $3.7\text{--}4.2$ до $4.7\text{--}5.7$ в зависимости от объёма введённого реагента. Электропроводность при этом незначительно возрастала — с 0.06 до $0.08\text{--}0.10$ См/м.

Исследовано влияние ТЭА на реологические свойства наночастиц CS·L-AspA·Si, предварительно сконцентрированных до 50, 70 и 90%. Измерения выполнены в одинаковых условиях для систем с модификатором и без него. Повышение концентрации закономерно повышает вязкость дисперсий. Системы проявляют дилатантное течение (рост вязкости с увеличением напряжения сдвига), что, вероятно, обусловлено эластичностью частиц и их агрегацией под нагрузкой. При 90% концентрировании в области высоких напряжений сдвига наблюдается снижение вязкости, указывающее на деструкцию структуры. Добавка ТЭА повышает вязкость, за исключением незначительного её уменьшения в зоне низких напряжений для системы [CS]:[AspA] = 0.6:0.6 г/дл:г/дл.

Установлено, что системы сохраняют коллоидную стабильность в течение 36 ± 2 сут (50%), 65 ± 2 сут (70%), 5 ± 2 сут (90% без ТЭА) и 50 ± 2 сут (90% с ТЭА), после чего наблюдается расслоение фаз и выпадение осадка. Поведение дисперсий во времени не изменяется: сохраняется дилатантное течение при незначительном росте вязкости вследствие агрегации. Ультразвуковая обработка (15 с) восстанавливает параметры до уровня свежеприготовленных образцов. Для 90% концентрации отмечено снижение вязкости при увеличении напряжения сдвига и времени хранения.

Проведена оценка реологических свойств исходных дисперсий наночастиц во времени для выявления влияния защитной оболочки. Системы без полисилоксановой оболочки сохраняли коллоидную стабильность при концентрировании 70% — 7 ± 1 сут, при 90% — 5 сут, после чего наблюдалось расслоение и осадок. При 70% концентрировании необолочечные частицы ведут себя идентично оболочечным, значимых различий вязкости нет. Для безоболочечных частиц при 90% концентрировании в области высоких напряжений сдвига вязкость снижается, вероятно, из-за разрушения структуры под нагрузкой. Покрытие полисилоксановой оболочкой незначительно снижает вязкость дисперсий, что, по-видимому, обусловлено меньшей склонностью оболочечных частиц к агрегации.

Оценка биологической активности показала, что дисперсия наночастиц способствует росту пшеницы, а так же ускоряет проращивание льна. Кроме того она предотвращает развитие бактерий в грунте.

Выводы работы можно представить следующим образом:

Получены водные дисперсии оболочечных наночастиц аспарагината хитозана ($CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si$) при мольном соотношении полимер:кислота 0.3:0.3 и 0.3:0.4 г/дл:г/дл. Методом солюбилизации гидрофобной 2,4-дихлорфеноксисуксусной кислоты (2,4-Д) доказано наличие в гидратированной структуре полученных наночастиц свободного (т.е. не занятого макроклубками) объема.

Методом динамического рассеяния света изучено влияние добавки триэтанолamina на размерные и электрохимические характеристики оболочечных наночастиц аспарагината хитозана в водной дисперсии. Нейтрализующую добавку вводили на начальном этапе формирования частиц и после их покрытия защитным полисилоксановым покрытием. Оценка электропроводности и рН модифицированных систем показала, что независимо от этапа ведения органического основания, нейтрализующая добавка смещает кислотно-основное равновесие в системе в сторону аспарагиновой кислоты вследствие снижения количества цвиттер-ионов. При этом понижается средний гидродинамический диаметр наночастиц и повышается коллоидная стабильность дисперсии.

Исследованы реологические свойства исходной водной дисперсии оболочечных наночастиц $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si$ и модифицированной введением триэтанолamina в широком диапазоне напряжения и скорости сдвига. Обнаружено, что оба типа дисперсий частиц проявляют свойства дилатантных жидкостей, о чем свидетельствует значимый рост вязкости при увеличении напряжения или скорости сдвига. Предполагается, что такое реологическое поведение обусловлено изменением в процессе сдвигового воздействия структурной упаковки частиц и, как следствие, резким изменением характера их внутреннего трения под действием внешних механических нагрузок.

Введение органического основания повышает вязкость систем, но не влияет на механизм течения. При хранении дисперсий в условиях комнатной атмосферы наблюдается небольшое увеличение вязкости, вероятно, вследствие агрегации частиц. Однако, кратковременная ультразвуковая обработка (15 сек) восстанавливает реологические параметры до уровня свежеприготовленных дисперсий. Показано также, что наличие полисилоксанового покрытия на поверхности частиц приводит к незначительному снижению вязкости систем по сравнению с исходными безоболочечными частицами.

Наночастицы $CS \cdot L\text{-AspA} \cdot Si$ нетоксичны и проявляют ростостимулирующие свойства в отношении микрозелени пшеницы и льна. Для пшеницы наиболее эффективна модифицированная триэтаноламином дисперсия: всхожесть возросла на 14% по сравнению с контролем, масса сухих побегов и листьев увеличилась на 8%, сухих корней – на 5%. Для льна максимальная всхожесть (58%) зафиксирована в контрольной группе, однако при поливе немодифицированной дисперсией частиц наблюдалось ускорение прорастания семян в первые трое суток эксперимента. Дополнительно отмечены антибактериальные свойства дисперсий, препятствующие развитию плесени в почве.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 1. Katas, H. Development of chitosan nanoparticles as a stable drug delivery system for protein/siRNA / H. Katas, M.A.G. Raja, K.L. Lam // International Journal of Biomaterials. - 2013. – Vol. 2013. – № 1. – P. 146320.
2. Nagpal K., Singh S. K., Mishra D. N. Chitosan nanoparticles: a promising system in novel drug delivery // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2010. – Vol. 58. – №. 11. – P. 1423-1430.
3. Shajahan, A. Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for the adsorption efficiency of various dyes / A. Shajahan, S. Shankar, A. Sathiyaseelan, S. Karthik Narayan, V. Narayanan, V. Kaviyarasan, S. Ignacimuthu // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017.