УДК 541.64+678

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-80-86

*Е. Б. Брюзгина, К. А. Белина, О. А. Макевнина, С. В. Киселева,
А. Г. Поликарпова, В. М. Ярцева, О. И. Тужиков*

**ВЛИЯНИЕ ТИПА МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА
КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НА СВОЙСТВА
СФОРМОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Исследованы особенности модификации кислоторастворимого хитозана карбонилсодержащими соединениями в растворе и методом поверхностной модификации сформованных материалов. Установлена зависимость реологических свойств растворов полисахарида от структуры углеводородного радикала модификатора. Сформованные пленки на основе иминохитозанов, получаемые взаимодействием полимера с альдегидами в растворе уксусной кислоты, обладают меньшими в сравнении с хитозановыми пленками, модифицированными поверхностно, гидрофобными и прочностными характеристиками. Показана возможность биоразложения полученных материалов, а также зависимость потери массы образцов от уровня гидрофильно-липофильного баланса, что может быть использовано при создании раневых покрытий с программируемой деградацией.

Ключевые слова: хитозан, пленочные материалы, матрицы для тканевой инженерии, альдегиды, оснoвания Шиффа, лиофильные свойства, регулирование биодеструкции, биоразложение.

В последние двадцать лет наблюдается большой интерес к изучению свойств производного хитина – хитозана, получаемого из растительного и животного сырья [1–3]. Это связано, прежде всего, со способностью хитина и хитозана биоразлагаться не только в окружающей среде [4], но и в организме человека под воздействием ферментов [5], что позволяет использовать его в косметологии [6], фармакологии [7–8] и биомедицине [9–11].

Важнейшими свойствами хитозана являются биосовместимость, низкая токсичность, широкий спектр биологической активности, способность усиливать регенеративные процессы при заживлении ран [9]. Недостатком, ограничивающим более широкое применение хитозана, является нерастворимость в воде и водно-щелочных средах [12]. Хитозан способен растворяться только в подкисленных водных средах [13], а в водно-щелочных и физиологическом растворе только набухает, и изделия на его основе теряют форму. Для расширения функциональных свойств хитозана проводят его химическую модификацию в растворе [14, 15] или на поверхности сформованных материалов [16–17] (пленок, волокон, губок и др.), а также сшивку макромолекул полисахарида [18].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, в которых описаны условия химической модификации поверхности пленок и волокон на основе хитозана, в том

числе и некоторыми низкомолекулярными альдегидами [14, 19–21]. Однако трудность сопоставительного анализа публикаций заключается в том, что в работах авторы используют в качестве исходного сырья образцы хитозана, различающиеся по происхождению, молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, степени деацетилирования, степени кристалличности и т. п. Перечисленные факторы влияют на деформационно-прочностные характеристики получаемых пленок и волокон, и на реакционную способность хитозана.

В настоящей работе используется хитозан из одной партии продукта. Кроме того, расширен набор применяющихся альдегидов, различающихся структурой углеводородного радикала модификатора, что позволило провести сравнительную оценку реакционной способности хитозана при его взаимодействии с альдегидами разного химического строения, а также выявить закономерности изменения физико-механических и лиофильных свойств пленок на основе модифицированного и исходного хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Хитозан фирмы «Биопрогресс» ($M = 200$ кДа, степень деацетилирования 83 %); ледяная уксусная кислота (ч.д.а.); метанол (х.ч.); вода дистиллированная; гидроксид натрия (ч.д.а.); полиэтиленгликоль фирмы «Sigma-Aldrich» ($M=600$); пропионовый

альдегид (ПА, х.ч.); изовалериановый альдегид (ИВА, х.ч.); салициловый альдегид (СА, х.ч.).

Приготовление растворов для формования материалов на основе хитозана проводили по методике, описанной авторами ранее [17]. Для проведения модификации в растворы хитозана (2 %-ные) вводили при перемешивании альдегиды в количестве 0,5 % от массы полисахарида. Далее нагревали растворы до 40 °С при перемешивании в течение 6 часов.

Вискозиметрические исследования проводили на приборе Brookfield DV-ITRVC с конус-плитой и шпинделем CPA-40z. В качестве прямого растворителя использовался раствор 2 %-ной уксусной кислоты в воде. Пробу (0,5 мл на одно испытание) тщательно перемешивали. Собранное измерительное устройство заполняли испытуемым образцом при температуре окружающей среды, соединяли с термостатом, нагревали до температуры 30 °С, выдерживали при этой температуре в течение 10–15 мин с погрешностью не более 0,5 °С. Регистрировали угол относительного вращения конуса при температуре и напряжении пружины 1–100 %.

Формование хитозановых пленок. Модифицированный альдегидами хитозан отливали в пластиковые чашки Петри, сушили при 40 °С; полученный образец помещали в восстанавливающий щелочно-спиртовой раствор (1:1) на 30 мин; далее многократно промывали дистиллированной водой; высушенные пленки имели толщину 30–40 мкм.

Для поверхностной модификации и последующих исследований использовали пленки, полученные по следующей методике: раствор хитозана (10 г) отливали в полистирольные чашки Петри, сушили при 40 °С до постоянной массы (примерно 24 часа), отделяли от подложки и переводили из кислоторастворимой формы в основную восстановлением щелочно-спиртовым раствором (15 % раствор щелочи в смеси воды и спирта = 1:1) в течение 30 мин. Пленки многократно промывали дистиллированной водой, метиловым спиртом, сушили при 40 °С до постоянной массы.

Модификация пленок хитозана альдегидами. Образец пленки помещали в ванночку с 40 мл 0,5 % раствора альдегида в спирте, выдерживали пленку 25–30 мин в растворах модификаторов. Для удаления непрореагировавшего альдегида с поверхности пленок образцы пятикратно отмывали водой, затем спиртом, отмываемые образцы сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Прочностные свойства пленок определяли на разрывной машине ZwickiLine «5kN zwicki» при скорости растяжения 1 мм/мин согласно ГОСТ 14236-81 [22] при комнатной температуре и влажности 66 % (по ГОСТ 12423-66 [23]). Использовали образцы шириной 3–5 мм и длиной 30 мм.

Исследование лиофильных свойств пленок исходного и модифицированного хитозана проводили путем определения краевого угла смачивания на приборе фирмы «DataPhysics» марки OCA 15 EC. Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды объемом 7–10 мкл на поверхность исследуемого материала при комнатной температуре и вычисляли контактный угол лежащей капли по методу Юнга-Лапласа [24].

Для расчета *гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)* использовался метод Девиса (см. формулу) [25]:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum_{i=1}^m \text{ГЛБ}_i - 0,475 \cdot n,$$

где m – количество гидрофильных групп в молекуле; ГЛБ_i – число для i -ой гидрофильной группы; n – количество липофильных групп в молекуле.

Исследование биodeградируемости пленок исходного и модифицированного хитозана. В качестве субстрата для измерения биodeградируемости использовали пленки из хитозана в виде образцов 20x2 мм согласно ГОСТ 9.060-75 [26]. Период активации микроорганизмов почвы составил 20 суток и состоял в увлажнении почвы дистиллированной водой, а также ее рыхлении с поддержанием постоянной влажности 30 ± 5 % и температуры 25 ± 2 °С. Исследуемые образцы подвергали почвенной деградации в лабораторных условиях. Для этого по четыре полоски 20x(3–4) мм немодифицированного и модифицированного хитозана сушили при 100 °С в шкафу, взвешивали, определяли толщину и ширину образцов, после чего помещали в лоток с почвой в лунки, образованные при помощи стеклянной палочки, и покрывали слоем почвы толщиной 2–3 см. Отмечали местонахождение пленок спичками. Через каждые 15 дней (до 75 суток) пленки извлекали, протирали, отмывали в воде, сушили при 100 °С в шкафу, взвешивали, определяли толщину и ширину образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для регулирования лиофильных и физико-химических характеристик хитозановых пленок

в работе использован метод растворной модификации хитозана альдегидами. Образующие основания Шиффа сохраняют противогрибковую, антибактериальную, антимикробную, противовоспалительную, противоопухолевую би-

ологическую активность полисахарида.

Известно, что взаимодействие хитозана с альдегидами проходит в результате реакции NH_2 -групп хитозана с $\text{C}=\text{O}$ группами альдегида (рис. 1) с образованием оснований Шиффа:

Рис. 1. Образование оснований Шиффа на основе хитозана

Первичные амины легко вступают в реакции с альдегидами, при этом изменяются структурные и термические характеристики получаемых производных. Выбранные для исследования модификаторы можно расположить

в ряд по увеличению гидрофобности оснований Шиффа в соответствии со значениями их гидрофильно-липофильного баланса (рис. 2), который для чистого хитозана составляет 19,95.

Рис. 2. Структуры используемых модификаторов

Исходя из структуры алкильного радикала в альдегиде, можно ожидать, что модификация изовалериановым альдегидом придаст хитозановым пленкам наибольшую гидрофобность.

Реакция хитозана с альдегидами обычно проводится в растворе уксусной кислоты в присутствии этанола. Авторами [14] отмечено, что наилучшими условиями взаимодействия хито-

зана с салициловым альдегидом в растворе являются: температура 60°C , время реакции 8 часов, соотношение хитозан:альдегид в пределах 1:4, $\text{pH} = 5$ и скорость перемешивания 440 об./мин. Таким образом, модификация хитозана альдегидами в растворе протекает по схеме, представленной на рис. 3:

Рис. 3. Растворная модификация хитозана с образованием оснований Шиффа

В связи с тем, что путем применения гидрофобизирующих агентов на гладких поверхностях можно достичь краевых углов не более 120 град. [27], что было показано нами ранее [17], возникает необходимость изучения особенностей растворной модификации хитозана альдегидами и формирования из полученных растворов пленок.

Все изученные растворы по изменению вязкости от скорости сдвига (рис. 4) относятся к псевдопластичным жидкостям, таким образом, в момент вращения шпинделя в образце ориентация макромолекул меняется – если в состоянии «покоя» асимметричные частицы двигаются беспорядочно и неравномерно, то под воздействием вращающегося шпинделя наблюдается ориентация молекул вдоль потока, что приводит к снижению вязкости. При повышении градиента скорости сдвига разрушаются существующие межмолекулярные водородные связи хитозана между вторичной гидроксильной группой и кислородом в пирановом кольце, что также приводит к уменьшению вязкости растворов.

Рис. 4. Зависимость вязкости 2 %-ных растворов хитозана от градиента скорости сдвига (SR) при 30 °C: без модификатора – 1; модифицированные: 2 – изовалериановым, 3 – пропионовым, 4 – салициловым альдегидами

Известно [2], что повышенная жесткость цепи хитозана, обусловленная наличием в структуре β -(1,4)-гликозидных связей, и наличие свободных аминогрупп, способных или протонироваться, или образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, приводящих к ассоциации макромолекул, определя-

ют свойства этого полисахарида в растворе, а именно эффект полиэлектролитного набухания. Для подавления последнего используют соли (хлорид натрия, натрий-ацетатный буфер и другие), таким образом, компенсируя часть зарядов в системе противоионами. В растворах уксусной кислоты без добавления солей образуются заметно более рыхлые макромолекулярные клубки, что связано с разрывом внутримолекулярных водородных связей в полимере. Ввиду взаимодействия аминогрупп хитозана и карбонильных групп альдегида проходит экранирование аминогрупп полимера и уменьшение размеров макромолекулярных клубков, что приводит к уменьшению значений вязкости растворов (рис. 4, кривые 2–4).

Ранее [28] авторами исследованы материалы, полученные путем модификации сформованных пленок хитозана из 2 %-ного раствора хитозана в 2 %-ной уксусной кислоте альдегидами.

Высокая гидрофильность материалов на основе хитозана является проблемой, ограничивающей их применение в качестве матриц для тканевой инженерии ввиду довольно быстрого разложения таких пленок с потерей активности из-за снижения прочностных характеристик. Время работоспособности изделий может быть увеличено модификацией этих материалов по функциональным группам реагентами, увеличивающими гидрофобность и прочность пленок. Для использования в области медицины и фармакологии требуются хитозановые пленки с гидрофобностью, характеризуемой углом смачивания от 90 до 120 °C и прочностью в пределах 50–150 МПа.

Влияние поверхностной и объемной модификации хитозана на прочностные и лиофильные характеристики сформованных материалов описаны в таблице.

Анализ данных по прочностным и лиофильным свойствам материалов показал ухудшение указанных характеристик пленок, полученных растворной модификацией хитозана в сравнении с поверхностной. Вышеизложенное говорит о неравномерном распределении образующихся иминогрупп в объеме раствора, что связано с полиэлектролитным набуханием полимера в уксусной кислоте. Для подавления данного эффекта необходимо введение дополнительных соединений в систему, например, хлорида натрия.

Прочностные и лиофильные свойства пленочных материалов на основе хитозана

Образец	R, МПа		A, %		W, %		КУ, град.	
Хитозан	65±2		8±2		40±2		65±2	
	Поверхностная модификация				Растворная модификация			
Образец	R ¹ , МПа	A ² , %	W ³ , %	КУ ⁴ , град.	R, МПа	A, %	W, %	КУ, град.
Модификатор - ПА	86±2	19±2	26±2	85±2	75±2	10±2	33±2	73±2
Модификатор - СА	84±2	14±2	24±2	86±2	73±2	8±2	32±2	75±2
Модификатор - ИВА	90±2	18±2	22±2	89±2	78±2	9±2	30±2	83±2

¹R – Прочность при разрыве²A – Относительное удлинение при разрыве³W – Влагопоглощение⁴КУ – Контактный угол

Наблюдается зависимость между длиной углеводородного заместителя модификатора и гидрофильно-гидрофобными свойствами модифицированных пленочных материалов. Данные гидрофильно-липофильного баланса показали увеличение гидрофобности в ряду модификаторов: ПА < СА < ИВА (рис. 5), что коррелируют со значениями влагопоглощения и краевого угла смачивания. При реакции по всем свободным аминогруппам имеет место увеличение гидрофобности в зависимости от длины углеводородного радикала.

Рис. 5. Сопоставление углов смачивания хитозановых пленок с данными ГЛБ:

1 – поверхностная модификация; 2 – растворная модификация

Для оценки времени разложения образцы пленок, модифицированные поверхностно, были подвергнуты почвенной деградации в лабораторных условиях. Изучение разложения пленок показало (рис. 6), что спустя 75 дней образцы исходного хитозана (угол смачивания 66 град.) биodeградируют в почве на 99 %, в отличие от образцов, обработанных альдегидами (угол смачивания 85–90°), потеря массы которых составила 70 %, что говорит о возможно-

сти регулирования времени разложения хитозановых пленочных материалов.

Рис. 6. Биodeградируемость исходных и модифицированных хитозановых пленок

В результате анализа эксплуатационных свойств разработанных материалов выявлена возможность использования низкомолекулярных альдегидов в качестве регуляторов смачиваемости пленочных материалов на основе хитозана как в случае поверхностной, так и в случае растворной модификации. Исследование реологических свойств растворов хитозана показало уменьшение значений вязкости при модификации, что связано с экранированием аминогрупп полимера и уменьшением размеров макромолекулярных клубков, при этом пленочные материалы на основе таких растворов показали ухудшение свойств в сравнении с поверхностной модификацией, что говорит о целесообразности применения именно модификации поверхности пленок. Этот процесс также выгоден с точки зрения экономичности технологии – обработка проходит в течение

30 мин при комнатной температуре, тогда как растворная – 6 часов при умеренных температурах (40 °С). Проведена оценка биodeградируемости пленочных материалов и показана возможность создания материалов на основе хитозана, обладающих требуемым биоразложением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гришин, А. А. Хитин и хитозан: Химия, биологическая активность, применение / А. А. Гришин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – Т. 6, № 1. – С. 29–34.
2. Хитозан / под ред. К. Г. Скрябина, С. Н. Михайлова, В. П. Варламова. – Москва: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
3. Silva, C. M. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities / C. M. Silva [et al.] // Journal of Advanced Research. – 2011. – Vol. 2, № 1. – P. 1–8.
4. Белова, Э. В. Разложение хитина микробами в различных почвах / Э. В. Белова [и др.] // Почвоведение. – 2006. – №. 9. – С. 1082–1087.
5. Иорданский, А. Л. Создание биоразлагаемой композиции полигидроксibuтират хитозан рифампицин для контролируемого транспорта биологически активных веществ / А. Л. Иорданский [и др.] // Доклады академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука. – 2010. – Т. 431. – №. 4. – С. 500–502.
6. Роговина, С. З. Биоразлагаемые смеси хитина и хитозана с синтетическими полимерами / С. З. Роговина, К. В. Алексанян, Э. В. Прут // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – №. 6. – С. 32–38.
7. Роговина, С. З. Исследование каталитической активности порфиринов, иммобилизованных на хитозановых носителях / С. З. Роговина [и др.]. – Изд-во ВНИРО/ VNIRO Publishing, 2006.
8. Лебедева, В. Препараты «Тяньши» и Цигун [Электронный ресурс]. – Litres, 2017.
9. Кокорина, О. В. Особенности заживления ран после тонзилэктомии с применением хитозана / О. В. Кокорина, А. Н. Касаткин, В. В. Дворянчиков // Вестник российской военно-медицинской академии. – 2017. – Т. 58, № 2. – С. 13–18.
10. Бикбов, М. М. Полимерные гели и их применение в офтальмологии / М. М. Бикбов // ПМ. – 2017. – Т. 110, № 9. – С. 38–42.
11. Яременко, А. И. Перспективы применения пористой полимерной матрицы на основе хитозана для устранения перфорации базальной мембраны верхнечелюстной пазухи. Экспериментальное исследование / А. И. Яременко [и др.] // Институт стоматологии. – 2017. – Т. 2, № 75. – С. 62–63.
12. Гальбрайт, Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л. С. Гальбрайт // Соросский образовательный журн. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 51.
13. Vikhoreva G. A. et al. The phase state and rheological properties of chitosan-acetic acid-water system // Polymer science. Series b. – 2001. – Vol. 43, № 2-3. – P. 166-170.
14. Dua, Y. Preparation of Modified Chitosan By Salicylaldehyde / Y. Dua [et al.] // International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology. – 2011. – P. 2908-2911.
15. Jiao, T. F. Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups / T. F. Jiao [et al.] // Iranian Polymer Journal. – 2011. – Vol. 20, № 2. – P. 123-136.
16. Films based on oxidized starch and cellulose from barley / Sh. L. M. E. Halal [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 133, №20. – P. 644-653.
17. Чернышова, Е. Б. Hydrophobization of chitosan-based films with acrolein / Е. Б. Чернышова, А. С. Березин, О. И. Тужиков // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, Issue 7. – С. P. 1165-1170.
18. Duatti, A. Synthesis and structure of an amino sugar Schiff base complex of technetium (V) containing salicylaldehyde in an unusual coordination mode // Inorg Chem. – 1987. – Vol. 13, № 26. – P. 2182-2186.
19. Guinesi, L. S. Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde / L. S. Guinesi, E. T. G. Cavalheiro // Carbohydrate Polymers. – 2006. – Vol. 65. – P. 557–561.
20. Santos, J. E. Synthesis and Characterization of Schiff Bases from Chitosan and Salicylaldehyde Derivatives / J. E. Santos, E. R. Dockal, E. T. G. Cavalheiro // Carbohydrate Polymers. – 2005. – Vol. 60, № 3. – P. 277-282.
21. Donia, A. M. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde / A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel // J Hazard Mater. – 2008. – Vol. 151, № 2-3. – P. 372-379.
22. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение (с Изменением N 1). – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981.
23. ГОСТ 12423-66 (СТ СЭВ 885-78) Пластмассы. Условия кондиционирования и испытаний образцов (проб) (с Изменениями N 1, 2). – М.: Стандартинформ, 2008.
24. Bryuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // Applied Surface Science. – 2017. – Т. 419. – С. 454-459.
25. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
26. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. Введ. 1975.01.01. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 9 с.
27. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – №. 7. – С. 619–638.
28. Чернышова, Е. Б. Исследование влияния структуры модификатора на лиофильные свойства поверхности хитозановых пленок / Е. Б. Чернышова, В. М. Ярцева, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – С. 45–51.

REFERENCES

- 1 Grishin, A. A. Hitin i hitozan: Himiya, biologicheskaya aktivnost', primeneniye // Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya. - 2014. - T.6, №1. - S.29-34.
- 2 Hitozan / pod redakciej K.G. Skryabina, S.N. Mihajlova, V.P. Varlamova – Moskva: Centr «Bioinzhenneriya» RAN, 2013. – 593 s.
- 3 Silva, C. M. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities / C. M. Silva [et al.] // Journal of Advanced Research. – 2011. – Vol. 2, № 1. – P. 1–8.

- 4 Belova E. V. i dr. Razlozhenie hitina mikrobami v razlichnyh pochvah // *Pochvovedenie*. – 2006. – №. 9. – S. 1082-1087.
- 5 Iordanskij A. L. i dr. Sozdanie biorazlagaemoj kompozicii poligidroksibutirat hitozan rifampicin dlya kontrolirovemogo transporta biologicheskij aktivnyh veshchestv // *Doklady akademii nauk.* – Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie Akademicheskij nauchno-izdatel'skij, proizvodstvenno-poligraficheskij i knigorasprostranitel'skij centr Nauka, 2010. – T. 431. – №. 4. – S. 500-502.
- 6 Rogovina S. Z., Aleksanyan K. V., Prut E. V. Bio-razlagaemye smesi hitina i hitozana s sinteticheskimi polimerami // *Enciklopediya inzhenera-himika*. – 2011. – №. 6. – S. 32-38.
- 7 Rogovina S. Z. i dr. Issledovanie kataliticheskoy aktivnosti porfirinov, immobilizovannyh na hitozanovyh nositelyah. – Izd-vo VNIRO/VNIRO Publishing, 2006.
- 8 Lebedeva, V. Preparaty «Tyan'shi» i Cigun [Elektronnyj resurs]. – Litres, 2017.
- 9 Kokorina, O. V. Osobennosti zazhivleniya ran posle tonzillektomii s primeneniem hitozana / O. V. Kokorina, A. N. Kasatkin, V. V. Dvoryanchikov // *Vestnik rossijskoj voenno-medicinskoj akademii*. – 2017. – T. 58, №2. – S. 13-18.
- 10 Bikbov, M. M. Polimernye geli i ih primenenie v oftal'mologii // *PM*. – 2017. – T.110, №9. – S.38-42.
- 11 YAremento, A. I. Perspektivy primeneniya poristoj polimernoj matricy na osnove hitozana dlya ustraneniya perforacii bazal'noj membrany verhnicheljustnoj pazuhi. Eksperimental'noe issledovanie / A. I. YAremento [i dr.] // *Institut stomatologii*. – 2017. – T.2, №75. – S. 62-63.
- 12 Gal'braj, L. S. Hitin i hitozan: stroenie, svojstva, primenenie / L. S. Gal'braj // *Sorovskij obrazovatel'nyj zhurn*. – 2001. – T. 7. – № 1. – S. 51.
- 13 Vikhoreva G. A. et al. The phase state and rheological properties of chitosan-acetic acid-water system // *Rolymer science. Series b*. – 2001. – Vol. 43, № 2-3. – R. 166-170.
- 14 Dua, Y. Preparation of Modified Chitosan By Salicylaldehyde / Y. Dua [et al.] // *International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology*. – 2011. – R. 2908-2911.
- 15 Jiao, T. F. Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups / T. F. Jiao [et al.] // *Iranian Polymer Journal*. – 2011. – Vol. 20, № 2. – R. 123-136.
- 16 Films based on oxidized starch and cellulose from barley / Sh. L. M. E. Halal [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Vol.133, №20. – P. 644-653.
- 17 Chernyshova, E.B. Hydrophobization of chitosan-based films with acrolein / E.B. Chernyshova, A.S. Berezin, O.I. Tuzhikov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90, Issue 7. – C. P. 1165-1170.
- 18 Duatti, A. Synthesis and structure of an amino sugar Schiff base complex of technetium (V) containing salicylaldehyde in an unusual coordination mode // *Inorg Chem*. – 1987. – Vol. 13., № 26. – P. 2182-2186.
- 19 Guinesi, L. S. Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde / L. S. Guinesi, E. T. G. Cavalheiro // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – Vol. 65. – P. 557-561.
- 20 Santos, J. E. Synthesis and Characterization of Schiff Bases from Chitosan and Salicylaldehyde Derivatives / J. E. Santos, E. R. Dockal, E. T. G. Cavalheiro // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – Vol. 60, № 3. – R. 277-282.
- 21 Donia, A. M. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde / A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel / *J Hazard Mater*. – 2008. – Vol. 151, № 2-3. – R. 372-379.
- 22 GOST 14236-81 Plenki polimernye. Metod ispytaniya na rastyazhenie (s Izmeneniem N 1).
- 23 GOST 12423-66 (ST SEV 885-78) Plastmassy. Usloviya kondicionirovaniya i ispytaniy obrazcov (prob) (s Izmeneniyami N 1, 2).
- 24 Bryuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. – 2017. – T. 419. – S. 454-459.
- 25 Frolov, YU. G. Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy. – M.: Himiya, 1988. – 464 s.
- 26 GOST 9.060-75. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Tkani. Metod laboratornyh ispytaniy na ustojchivost' k mikrobiologicheskomu razrusheniyu. Vved. 1975.01.01. – M.: Izdatel'stvo standartov, 1975. – 9 s.
- 27 Bojnovich L. B., Emel'yanenko A. M. Gidrofobnye materialy i pokrytiya: principy sozdaniya, svojstva i primenenie // *Uspekhi himii*. – 2008. – T. 77. – №. 7. – S. 619-638.
- 28 Chernyshova E. B., Yarceva V. M., Tuzhikov O. I. Issledovanie vliyaniya struktury modifikatora na liofil'nye svojstva poverhnosti hitozanovyh plenok // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2019. – №. 5. – S. 45-51.

*E. B. Bryuzgina, K. A. Belina, O. A. Makevnina, S. V. Kiselyova,
A. G. Polikarpova, V. M. Yartseva, O.I. Tuzhikov*

INFLUENCE OF THE MODIFICATION TYPE OF CHITOSAN WITH CARBONYL-CONTAINING COMPOUNDS ON THE PROPERTIES OF FORMED FILM MATERIALS

Volgograd State Technical University

Abstract. The features of the modification of acid-soluble chitosan by carbonyl-containing compounds in solution and by the method of surface modification of molded materials are investigated. The dependence of the rheological properties of polysaccharide solutions on the structure of the hydrocarbon radical of the modifier is established. The formed films based on iminichitosans, obtained by the interaction of the polymer with aldehydes in a solution of acetic acid, have lower surface, hydrophobic, and strength characteristics compared to chitosan films. The possibility of biodegradation of the obtained materials, as well as the dependence of the mass loss of the samples on the HLB level, which can be used to create wound dressings with programmed degradation, is shown.

Keywords: chitosan, film materials, matrices for tissue engineering, aldehydes, Schiff bases, lyophilic properties, regulation of biodegradation, biodegradation.