

## ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

М.В. Базунова, Б.Ф. Алмаев

Марина Викторовна Базунова (ORCID 0000-0003-3160-3958)\*, Булат Флоритович Алмаев (ORCID 0009-0003-7863-4097)

Кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация, 450076

E-mail: mbazunova@mail.ru\*

*Статья посвящена изучению влияния состава интерполимерных комплексов натриевая соль N-сукцинилхитозана-неионогенный полимер (поли-N-винилпирролидон или полиэтиленгликоль) на структурно-механическое поведение растворов и гелеобразных систем на их основе. Актуальность работы обусловлена тем, что разработка новых полимерных биоматериалов и систем биомедицинского назначения (матриц для тканевой инженерии, ранозаживляющих покрытий, систем направленной доставки лекарств, основ мягких лекарственных средств) на основе полисахаридов, например, хитозана и его производных, является самой развивающейся сферой современного медицинского материаловедения. В работе установлено, что даже в разбавленной области растворы изученных интерполимерных комплексов представляют собой агрегированные растворы взаимодействующих между собой макромолекул. На основании результатов реологических исследований в сдвиговом и осцилляционном режиме и значений параметров сетки формируемых гелей (концентрации эластически активных цепей сетки на единицу объема и расстояния между двумя точками сшивания в полимерном геле) показано, что в более концентрированных системах добавление неионогенного водорастворимого функционального полимера (например, поли-N-винилпирролидона или полиэтиленгликоля) к натриевой соли N-сукцинилхитозана приводит к формированию сетки зацеплений при меньших концентрациях полисахарида в смеси, чем в индивидуальном полимере. В смеси поли-N-винилпирролидона с N-сукцинилхитозаном наблюдается рост упругих свойств гелей с увеличением неионогенного компонента в системе. Для системы полиэтиленгликоль-натриевая соль N-сукцинилхитозана зависимость обратная – в смеси с массовым соотношением 70:30 мас.% происходит уменьшение модуля упругости во всей изучаемой области частот колебаний, что может свидетельствовать об ограниченной совместности компонентов в смеси.*

**Ключевые слова:** интерполимерные комплексы, натриевая соль N-сукцинилхитозана, поли-N-винилпирролидон, полиэтиленгликоль, реология

## STUDY OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF INTERPOLYMER COMPLEXES OF N-SUCCINYLCITOSAN WITH POLY-N-VINYLPYRROLIDONE AND POLYETHYLENEGLYCOL

M.V. Bazunova, B.F. Almaev

Marina V. Bazunova (ORCID 0000-0003-3160-3958)\*, Bulat F. Almaev (ORCID 0009-0003-7863-4097)

Department of High Molecular Compounds and General Chemical Technology, Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi st., 32, Ufa, 450076, Russia

E-mail: mbazunova@mail.ru\*

*This article is devoted to the influence of the composition of interpolymer complexes of sodium salt N-succinylchitosan and nonionogenic polymers (poly-N-vinylpyrrolidone or polyethyleneglycol) on the structural-mechanical behaviour of solutions and gel-like systems on their basis. The relevance of the work is due to the fact that the development of new polymeric biomaterials and systems for biomedical purposes (matrices for tissue engineering, wound healing coatings, systems of targeted drug delivery, soft drug forms) based on polysaccharides, such as chitosan, is the one of the most developing areas of modern medical materials science. In this work it was found that, the addition of a nonionogenic water-soluble functional polymer to the sodium salt of N-succinyl chitosan leads to the formation of a mesh of entanglement at lower concentrations of the polysaccharide in the mixture than in the individual polymer. In the poly-N-vinylpyrrolidone-N-succinylchitosan mixture, an increase in the elastic properties of the gels is observed with an increase in content of the non-ionogenic component in the system. Opposite dependence was observed for the system polyethylene glycol and sodium salt of N-succinylchitosan: in a mixture with a 70:30 wt.% mass ratio the elastic modulus decreases throughout the entire investigated range of vibration frequencies, which may indicate limited compatibility of the components in the mixture.*

**Key words:** interpolymer complexes, N-succinylchitosan sodium salt, poly-N-vinylpyrrolidone, polyethylene glycol, rheology

**Для цитирования:**

Базунова М.В., Алмаев Б.Ф. Изучение реологического поведения интерполимерных комплексов N-сукцинилхитозана с поли-N-винилпирролидоном и полиэтиленгликолем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 45–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6963.

**For citation:**

Bazunova M.V., Almaev B.F. Study of rheological behavior of interpolymer complexes of N-succinylchitosan with poly-N-vinylpyrrolidone and polyethyleneglycol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 45–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6963.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для отечественной химии материалов актуальной представляется разработка новых полимерных биоматериалов и систем медицинского назначения (матриц для тканевой инженерии, ранозаживляющих покрытий, систем направленной доставки лекарств, основ мягких лекарственных средств) на основе полисахаридов, например, хитозана [1, 2]. Ограничением применения хитозана с высокой степенью полимеризации является низкая растворимость в нейтральной среде. Данная проблема может быть решена химической модификацией хитозана с получением водорастворимых производных, например, N-сукцинилхитозана и его солей, в которых сукцинильные остатки обеспечивают водорастворимость получаемых соединений, совместимость с тканями и клетками организма, антиагрегантную и антиоксидантную активность [3, 4].

Гидрогелевые матрицы природных и синтетических полимеров, а также их смесей, представляют собой пористые и пластичные материалы, которые на сегодняшний день находят широкое применение в качестве основ для трансдермаль-

ной направленной доставки лекарств, ранозаживляющих материалов, термочувствительных тканеинженерных конструкций [5-9]. Гидрогели относят к структурно сложным системам, изучение принципов формирования которых позволяет целенаправленно регулировать набор физико-химических и деформационно-прочностных свойств получаемых полимерных форм лекарственных средств. Для создания гелевых материалов на основе натриевой соли N-сукцинилхитозана (СХТЗ) используются разные приемы, такие как непосредственное смешение полианиона СХТЗ с поликатионами с формированием полиэлектролитного комплекса (ПЭК) [10], изменение термодинамического качества растворителя [11], введение коллоидных частиц, которые становятся узлами сетки [12]. У вышеперечисленных приемов есть как несомненные преимущества, так и недостатки, в частности, существенное влияние условий на процесс гелеобразования. В связи с этим, в данной работе использован еще один подход к получению гидрогелевых материалов на основе СХТЗ, заключающийся в образовании СХТЗ с неионогенными функциональными водорастворимыми полимерами интерполимерных комплексов (ИПК), стабилизированных водород-

ными связями и гидрофобными взаимодействиями. Даже если связи между макромолекулами в ИПК обладают малой энергией, связей образуется достаточно много для формирования надмолекулярной пространственной структуры, и, следовательно, регулирования их структурно-механических свойств [13-15].

В качестве компонентов ИПК на основе СХТЗ в работе использовали поли-N-винилпирролидон (ПВП), который благодаря своей химической стабильности, совместимости с биологическими системами и хорошей растворимости в водной среде применяется в медицине в качестве искусственного заменителя синовиальной жидкости, а также как модификатор вязкости, солубилизатор или связующее вещество при создании лекарственных форм с пролонгированным действием [16], и полиэтиленгликоль (ПЭГ), который используется при получении универсальных диффузионных матриц для контролируемой трансдермальной доставки лекарств [17].

Целью работы является изучение влияния состава ИПК СХТЗ-неионогенный полимер (ПВП или ПЭГ) на структурно механическое поведение растворов и гелеобразных систем на их основе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования гелеобразных материалов использовали следующие полимеры: СХТЗ с молекулярной массой 200 кДа со степенью замещения по аминок группам 75% (ЗАО «Биопрогресс»); ПВП марки Povidone K-17 USP 26 с молекулярной массой 11 кДа (CNSG Anhui Hongshifang Co.), ПЭГ марки НОРПЭГ-8000 производства ООО «ЗАВОД СИНТАНОЛОВ».

Растворы исходных компонентов СХТЗ, ПВП и ПЭГ были приготовлены путем растворения предварительно высушенной навески полимера в очищенной воде, полученной из питьевой воды методом дистилляции с помощью аквадистиллятора ДЭ-4М (завод «Электромедоборудование»). Массовая концентрация СХТЗ, ПВП и ПЭГ в растворах составляла 0,1-4,0%. Полимерные смеси получали постепенным добавлением по каплям раствора СХТЗ к раствору ПВП или ПЭГ при непрерывном перемешивании.

Вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелюде при  $25,0 \pm 0,1$  °С. Относительная погрешность измерения не превышала 0,5%.

Значения относительной вязкости ( $\eta_{\text{отн}}$ ) рассчитывали, как отношение времени истечения раствора полимера к времени истечения растворителя. Удельную вязкость рассчитывали:  $\eta_{\text{уд}} = 1 - \eta_{\text{отн}}$ .

Для расчета значений характеристической вязкости растворов полимеров  $[\eta]^*$  использовали подход Баранова [18], который позволяет исключить эффект полиэлектролитного набухания. Значение вязкости в каждой точке кривой зависимости  $\ln(\eta_{\text{отн}})$  от концентрации (С) рассматривается как «текущее значение характеристической вязкости», поэтому справедливо равенство:

$$[\eta]^* = \frac{d \ln(\eta_{\text{отн}})}{dC}, \quad (1)$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  – значение относительной вязкости раствора полимера, С – концентрация полимера в растворе.

При  $C \rightarrow 0$  величина  $[\eta]^*$  соответствует начальному наклону зависимости  $\ln(\eta_{\text{отн}})$  от С и совпадает с величиной характеристической вязкости  $[\eta]$ , описывающей поведение изолированной макромолекулы.

Для определения протекания агрегационных процессов использовали следующие рассуждения. При описании вязкостных свойств разбавленных растворов, как правило, исходят из линейной зависимости приращения вязкости от концентрации полимерного раствора. Однако в случае полярных полимеров существует вероятность протекания обратимых агрегационных процессов, которые могут иметь место не только в области полуразбавленных, но даже и в области разбавленных растворов. В этом случае вклад в вязкость вносят не отдельные частицы с объемом  $V_0$ , а их агрегаты, объем которых  $V(n)$  зависит не только от числа составляющих его частиц  $n$ , но и от плотности их упаковки, характеризуемой фрактальной размерностью  $D$ :

$$V(n) = V_0 \times n^{3D}, \quad (2)$$

В результате неплотной упаковки частиц в агрегате их вклад в вязкость начинает зависеть от концентрации нелинейно:

$$\Delta\eta \sim \eta_0 \times c^\delta, \quad \delta > 1 \quad (3)$$

Следовательно, любое отклонение показателя  $\delta$  от единицы свидетельствует о том, что данная система является структурированной. При этом обработка экспериментальных зависимостей удельной вязкости растворов полимерных смесей от концентрации в двойных логарифмических координатах позволяет определить степенной показатель  $\delta$  в зависимости (3) и фактически определить аналогично «текущему значению характеристической вязкости» и «текущее значение агрегированности системы».

Реологические исследования растворов полимеров и полимерных комплексов проводили на модульном динамическом реометре «Haake Mars

III” (Thermo Fisher, Германия) при  $25 \pm 1$  °C с использованием системы плоскость-конус диаметром 35 мм и углом при вершине конуса  $2^\circ$  в двух режимах – непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до  $100 \text{ c}^{-1}$  и в осцилляционном режиме. Тесты с частотной разверткой проводили при значении напряжения сдвига, входящего в LVR-диапазон (диапазон линейной вязкоупругости), а именно при 1 Па. Пределы текучести гелей определяли в режиме с установленной линейной скоростью сдвига с расчетом по методу Хершеля-Бакли и Кассона [19].

Также из рассчитанных значений равновесного модуля накоплений  $G'_p$  [20] были вычислены: концентрация эластически активных цепей сетки на единицу объема ( $v_e$ ,  $\text{м}^3$ ) и расстояние между двумя точками сшивания в полимерном геле ( $\xi$ , нм) согласно уравнениям 4 и 5 [21]:

$$v_e = \frac{G'_p N_A}{RT}, \quad (4)$$

$$\xi = \left( \frac{G'_p N_A}{RT} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

где  $G'_p$  – равновесный модуль упругости,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура измерения.

ИК спектры пропускания исходных полимеров и их смесей в различном массовом соотношении в диапазоне  $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  исследовали с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IRAffinity-1S (Shimadzu) с использованием приставки, реализующей геометрию нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом. Для подтверждения наличия взаимодействия компонентов смесей сравнивали спектры смесей с эталонными спектрами индивидуальных полимеров.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование ИПК между СХТЗ с протонодонорными неионогенными полимерами ПВП и ПЭГ происходит прежде всего за счет водородных связей [22]. При этом даже в разбавленных растворах ИПК полисахарид-неионогенный полимер можно говорить о наличии динамических агрегатов макроцепей [23]. Как следует из данных табл. 1, для всех систем в изученной области составов значения тангенса угла наклона зависимости удельной вязкости от концентрации полисахарида в растворе в двойных логарифмических координатах больше 1, что говорит о том, что даже разбавленные растворы ИПК представляют собой агрегированные системы взаимодействующих между собой макромолекул.

Таблица 1

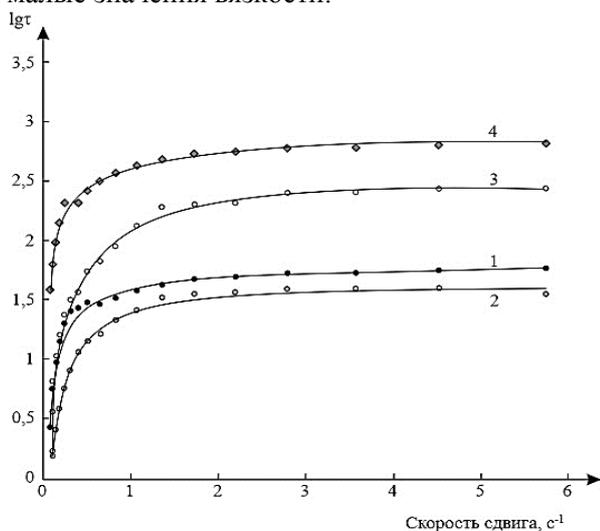
Степень агрегации макромолекул в водных растворах ИПК при различных массовых соотношениях  
Table 1. Degree of macromolecular aggregation in aqueous solutions of interpolymer complexes with varying weight ratios

Массовое соотношение компонентов, % мас.	Степень агрегации ( $\delta$ )
СХТЗ-ПВП	
30:70	1,06
50:50	1,10
70:30	1,07
СХТЗ-ПЭГ	
30:70	1,07
50:50	1,12
70:30	1,08

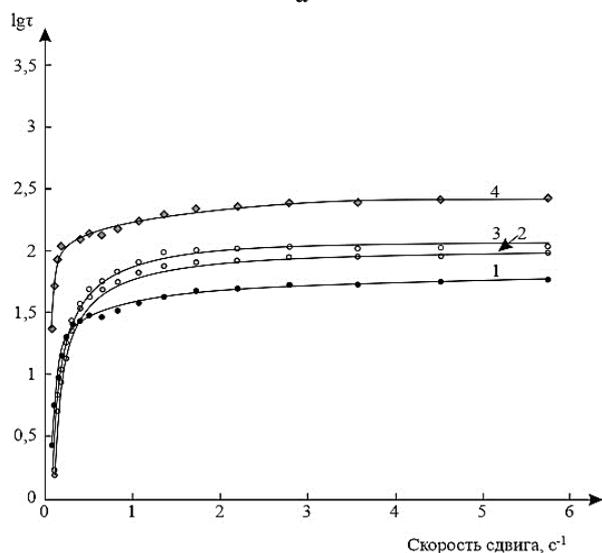
При переходе к более концентрированным растворам ИПК, формирование дополнительных связей с ростом структурированности полимерной системы приводит к изменению механических свойств получаемых гелей при сравнительно невысоких концентрациях компонентов, и, таким образом, появляется возможность регулирования их реологических свойств в широком диапазоне напряжений сдвига. Иными словами, подбор параметров при приготовлении ИПК позволяет реализовать ситуацию, когда на основе одних и тех же исходных полимеров могут быть получены материалы с совершенно различными свойствами. Так, при добавлении к полисахариду СХТЗ сравнительно низкомолекулярных полимеров ПВП или ПЭГ наблюдаются изменения в структурно-механическом поведении. При этом наиболее существенные в реологическом поведении изменения происходят в смесях, содержащих от 30% мас. неионогенного компонента, что связано с образованием определенного количества внутри- и межмолекулярных водородных связей (рис. 1 и 2). Поэтому дальнейшее рассмотрение закономерностей изменения структурно-механических свойств получаемых гелей будет производиться для систем с содержанием неионогенного компонента (ПВП или ПЭГ) от 30% мас.

Для систем ПВП-СХТЗ и ПЭГ-СХТЗ с массовым соотношением 30:70% мас. установлено, что формирование сетки зацеплений в смесях происходит при меньших концентрациях СХТЗ, чем в растворе индивидуальной СХТЗ (рис. 3). Так, начало формирования сетки зацеплений соответствует растворам с концентрацией СХТЗ 1,2% мас. в случае индивидуальной СХТЗ и 0,9 и 1,0% мас. в случае систем ПЭГ-СХТЗ и ПВП-СХТЗ соответ-

ственно. Более раннее формирование сетки зацеплений в случае растворов ИПК объясняется образованием дополнительных узлов сетки за счет взаимодействия комплементарных групп. Из зависимости также видно, что в области умеренно концентрированных растворов ИПК значения наибольшей ньютоновской вязкости для комплексов выше, чем в растворе индивидуальной СХТЗ. Стоит отметить, что данный рост значений вязкости не может быть обусловлен вкладом в величину общей вязкости смеси со стороны ПВП или ПЭГ, так как данные полимеры имеют невысокие молекулярные массы и малые значения вязкости.

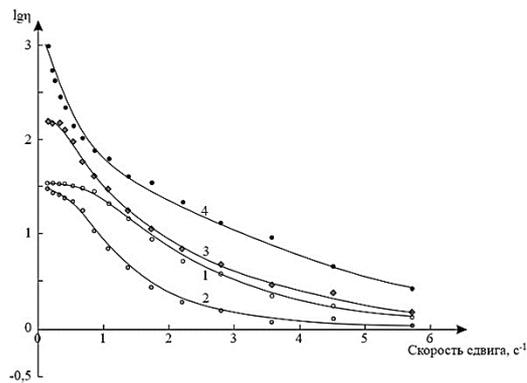


а

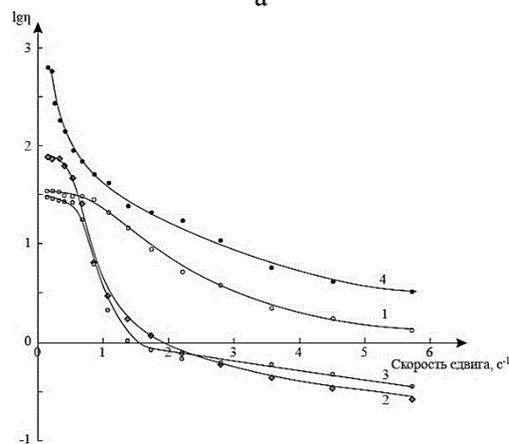


б

Рис. 1. Кривые течения раствора СХТЗ с концентрацией 4 мас. % (1) и ИПК ПВП-СХТЗ (а) и ПЭГ-СХТЗ (б) при соотношениях компонентов (мас. %): 30:70 (2), 50:50 (3), 70:30 (4)  
Fig. 1. Flow curves of 4 wt.% succinyl chitosan (1) and interpolymer complexes of polyvinylpyrrolidone - succinyl chitosan (a) and polyethylene glycol - succinyl chitosan (б) with the following ratios (wt.%): 30:70 (2), 50:50 (3), 70:30 (4)



а



б

Рис. 2. Кривые вязкости раствора СХТЗ с концентрацией 4 мас. % (1) и ИПК ПВП-СХТЗ (а) и ПЭГ-СХТЗ (б) при соотношениях компонентов (мас. %): 30:70 (2), 50:50 (3), 70:30 (4)  
Fig. 2. Viscosity curves of 4 wt.% succinyl chitosan (1) and interpolymer complexes of polyvinylpyrrolidone - succinyl chitosan (a) and polyethylene glycol - succinyl chitosan (б) with following ratios (wt.%): 30:70 (2), 50:50 (3), 70:30 (4)

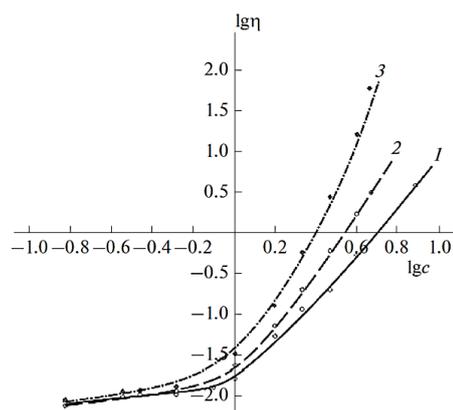


Рис. 3. Зависимость  $\eta$  (наибольшей ньютоновской вязкости) от концентрации СХТЗ для индивидуальной СХТЗ (1) и систем ПВП-СХТЗ (2) и ПЭГ-СХТЗ (3) с массовым соотношением 30:70 мас. %. Величины  $\eta$  определены при скорости сдвига, равной  $0,1 \text{ c}^{-1}$

Fig. 3. Correlation between dynamic viscosity and concentration of succinyl chitosan for individual succinyl chitosan (1) and mixtures of polyvinylpyrrolidone - succinyl chitosan (2) and polyethylene glycol - succinyl chitosan (3) with weight ratio of 30:70 (wt.%). Shear rate was  $0.1 \text{ s}^{-1}$

Переход системы из состояния вязкоупругой жидкости в упруго-вязкое тело определяется моментом гелеобразования, который может быть определен, как точка пересечения концентрационных кривых модулей накоплений ( $G'$ ) и потерь ( $G''$ ) [24]. При достижении точки гелеобразования формируется трехмерная сетка зацеплений, и полимерная система теряет текучесть. При прочих равных условиях для ИПК момент «золь-гель» перехода может происходить раньше, чем для индивидуальных полимеров ввиду дополнительного взаимодействия между макромолекулами компонентов комплекса.

Как показано в работе Лаздина Р. Ю. [25], для СХТЗ концентрация перехода системы из вязкоупругой жидкости в вязкоупругое тело соответствует 4,0% мас. При данных концентрациях макромолекулы индивидуальных полимеров начинают формировать плотную трехмерную сетку геля.

Для смесей СХТЗ с ПВП и ПЭГ формирование упруго-вязкого тела начинает происходить при меньших концентрациях полисахарида в смеси (табл. 2). При этом с увеличением количества неионогенного компонента в смеси момент гелеобразования достигается при меньших концентрациях

СХТЗ в ИПК ПВП-СХТЗ, что также подтверждается значениями параметров сетки формируемых гелей ( $n_e$  и  $\xi$ ). Наличие аминогрупп и гидроксигрупп в структуре СХТЗ обуславливает эффективное водородное связывание с амидным фрагментом лактамного цикла ПВП. По всей видимости, наличие большого числа протондонорных групп и кооперативного взаимодействия по всей длине макромолекулярных цепей обуславливает большее структурирование системы ПВП-СХТЗ. Для системы ПЭГ-СХТЗ характер взаимодействия схожий и также проявляется в повышении структурированности системы, но для ПЭГ характерна самоассоциация [26], взаимодействие между одноименными макроцепями с образованием гомоассоциатов более предпочтительно, чем взаимодействие ПЭГ-СХТЗ. Поэтому в ПЭГ-СХТЗ существенного снижения концентрации гелеобразования не происходит при изменении массового соотношения полимеров с 30:70 до 70:30% мас. Также, исходя из значений концентрации эластически активных цепей сетки на единицу объема и расстояния между двумя точками сшивания в полимерном геле, можно сделать вывод, что рост количества ПЭГ в смеси не приводит к более интенсивному взаимодействию в системе.

Таблица 2

Структурно-механические характеристики для различных растворов смесей СХТЗ с неионогенными полимерами ПВП или ПЭГ

Table 2. Structural and mechanical properties of mixtures of succinyl chitosan with nonionogenic polymers of polyvinylpyrrolidone and polyethylene glycol with varying weight ratios

Система	Массовое соотношение, % мас.	$S_{СХТЗ/кмц}$ в смеси ( $G' = G''$ ), % мас.	Предел текучести $\tau_r$ , Па	$n_e \cdot 10^{-21}$ , м <sup>3</sup>	$\xi$ , нм
СХТЗ	-	4,0	19,70	-	-
ПВП-СХТЗ	30:70	3,9	21,6	29,3	32
	50:50	3,4	34,3	62,5	25
	70:30	3,2	43,7	139,7	19
ПЭГ-СХТЗ	30:70	3,4	23,8	60,3	26
	50:50	3,3	25,4	58,2	29
	70:30	3,4	20,8	42,7	32

Таким образом, посредством кооперативного взаимодействия за счет водородных связей и Ван-дер-Вальсового взаимодействия, концентрации полисахаридов, необходимые для перехода системы из состояния вязкоупругой жидкости в упруго-вязкое тело в смесях уменьшаются.

В экспериментах с частотной разверткой, проведенных в LVR-диапазоне (1-10 Па), водные растворы индивидуальных полимеров и смесей до концентрации гелеобразования показывали жидкостное поведение, т. е.  $G' < G''$ . С ростом содержания неионогенного компонента формируется

упруго-вязкая система, для которой наблюдается рост модуля накоплений ( $G'' < G'$ ), и система характеризуется наличием пределов текучести  $\tau_r$  (табл. 2).

Для смесей на основе СХТЗ и ПВП наблюдается резкий рост упругих свойств ( $G'$ ) во всем исследуемом диапазоне частот колебаний (рис. 4а). Такое поведение может быть связано с усилением кооперативного взаимодействия между макромолекулами ПВП и СХТЗ при увеличении концентрации неионогенного полимера. При этом полимерный гель с массовым соотношением 70:30% мас. проявляет самые высокие значения  $G'$ .

В системе ПЭГ-СХТЗ до определенного массового соотношения наблюдается рост упругих свойств системы, однако уже при соотношении компонентов 50:50% мас. значения  $G'$  уменьшаются, что, по всей видимости, связано с меньшим взаимодействием между компонентами, самоассоциацией ПЭГ и образованием гетерофазной системы (рис. 4б). Более того, образование гомоассоциатов приводит к тому, что полученные смеси ПЭГ-СХТЗ в соотношении 50:50% мас. по массе и выше подвергаются визуально отличимому фазовому разделению по прошествии 72 ч. Выделившаяся жидкая фаза обогащена ПЭГ, в более концентрированной гелеобразной фазе находится преимущественно комплекс ПЭГ-СХТЗ, что доказывают данные ИК-спектроскопии.

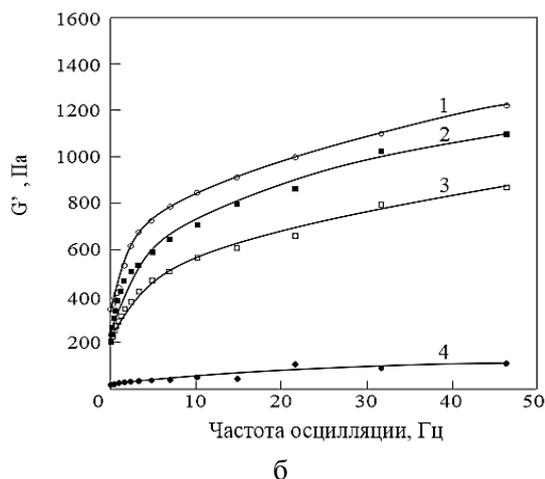
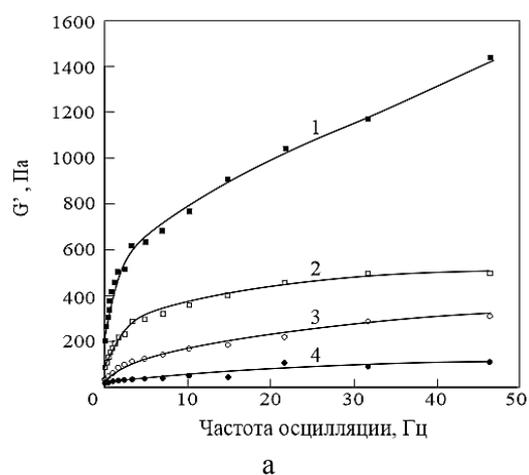


Рис. 4. Зависимость модуля накоплений  $G'$  от частоты осцилляции (Гц) для ИПК ПВП-СХТЗ (а) и ПЭГ-СХТЗ (б) состава (% мас.): 70:30 (1), 50:50 (2), 30:70 (3), индивидуальная СХТЗ 4 мас.% (4)

Fig. 4. Correlation between storage modulus ( $G'$ ) and frequency of oscillation (Hz) for interpolymer complexes of polyvinylpyrrolidone - succinyl chitosan (a) and polyethylene glycol - succinyl chitosan (б) with following weight ratios (wt.%): 70:30 (1), 50:50 (2), 30:70 (3), 4 wt.% aqueous solution of succinyl chitosan (4)

Таким образом, добавление неионогенного полимера к полисахариду СХТЗ приводит к формированию сетки зацеплений при меньших концентрациях СХТЗ в смеси, чем в индивидуальном полимере. В смеси ПВП-СХТЗ наблюдается рост упругих свойств гелей с увеличением содержания неионогенного компонента в системе. Для системы ПЭГ-СХТЗ зависимость обратная – в смеси с массовым соотношением 70:30% мас. происходит уменьшение модуля упругости во всей изучаемой области частот колебаний, что может свидетельствовать об ограниченной совместимости компонентов в смеси.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что как разбавленные, так и более концентрированные растворы ИПК СХТЗ-неионогенный полимер характеризуются наличием динамических агрегатов макроцепей и представляют собой структурированные системы взаимодействующих между собой макромолекул.

Определено, что с увеличением массового соотношения в системе «неионогенный полимер-полисахарид» формирование сетки зацеплений геля в случае растворов смесей происходит при меньших концентрациях полисахарида. Наиболее явное снижение необходимого для гелеобразования количества полисахарида отмечается в системе ПВП-СХТЗ (с 4,0% мас. для индивидуального СХТЗ до 3,2% мас. для ИПК). Полученные гели характеризуются как упруго-вязкие тела, модуль упругости которых растет с увеличением частоты осцилляции.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Андреева А.С., Фоменков А.И., Исламов А.Х., Куклин А.И., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // *Высокомолекулярная соед. Сер. А*. 2005. Т. 47. № 2. С. 338–347. Andreeva A.S., Khokhlov A.R., Fomenkov A.I., Islamov A.Kh., Kuklin A.I., Philippova O.E. // *Polym. Sci. Ser. A*. 2005. V. 47. N 2. P. 194–201.
2. Филиппова О.Е., Корчагина Е.В. // *Высокомолекулярная соед. Сер. А*. 2012. Т. 54. № 7. С. 1130–1152. Philippova O.E., Korchagina E.V. // *Polym. Sci. Ser. A*. 2012. V. 54. N 7. P. 552–572. DOI: 10.1134/S0965545X12060107.
3. Kato Y., Onishi H., Machida Y. // *Biomaterials*. 2004. V. 25. № 5. P. 907–915. DOI: 10.1016/s0142-9612(03)00598-2.
4. Yan C., Gu, J., Hou D., Jing H., Wang J., Guo Y., Yamamoto A. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 72. P. 751–756. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.031.

5. Hoffman A.S. // *Adv. Drug Del. Rev.* 2012. V. 64. P. 18. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.010.
6. Ruel-Garic'py E., Leroux J.C. // *Eur. J. Pharmacol.* 2005. V. 58. P. 409. DOI: 10.1016/j.ejpb.2004.03.019.
7. Catoira M.C., Fusaro L., Francesco D.D., Ramella M., Voccasofchi F. // *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 2019. V. 30. N 10. P. 1. DOI: 10.1007/s10856-019-6318-7.
8. Шуршина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Кулиш Е.И. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 58. DOI: 10.31857/S0207401X21070098. Shurshina A.S., Galina A.R., Lazdin R.Yu., Chernova V.V., Kulish E.I. // *Khim. Fizika.* 2021. V. 40. N 7. P. 58 (in Russian). DOI: 10.31857/S0207401X21070098.
9. Шуршина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 63. DOI: 10.31857/S0207401X22040082. Shurshina A.S., Galina A.R., Kulish E.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. P. 353–360. DOI: 10.1134/S1990793122020221.
10. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 1. С. 55-63. DOI: 10.31857/S0207401X23010028. Bazunova M.V., Mustakimov R.A., Kulish E.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023. V. 17. P. 182–190. DOI: 10.1134/S1990793123010025.
11. Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Базунова М.В., Захаров В.П., Кулиш Е.И. // *Журн. Прикл. Химии.* 2020. Т. 93. № 1. С. 74–80. DOI: 10.31857/S0044461820010077. Lazdin R.Y., Chernova V.V., Bazunova M.V., Zakharov V.P., Kulish E.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 1. P. 65-71. DOI: 10.1134/S1070427220010073.
12. Чернова В.В., Валиев Д.Р., Базунова М.В., Шуршина А.С., Кулиш Е.И. // *Журн. Прикл. Химии.* 2019. Т. 92. № 3. С. 286–293. DOI: 10.1134/S0044461819030022. Chernova V.V., Valiev D.R., Bazunova M.V., Shurshina A.S., Kulish E.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 3. P. 332-338. DOI: 10.1134/S1070427219030029.
13. Воробьева Е.В., Крутько Н.П. Полимерные комплексы в водных и солевых средах. Минск: Беларус. наука. 2010. 175 с. Vorob'eva E.V., Krut'ko N.P. Polymer Complexes in Water and Salt Environments. Minsk: Belarus. Nauka. 2010. 175 p. (in Russian).
14. Bekturov E.A., Vimendina L.A. // *Spec. Polym.* 2005. V. 41. P. 99-147.
15. Shaikhutdinov E.M., Mun G.A. // *Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ.* 2012. V. 65. N 1. P. 445-451. DOI: 10.15328/chemb\_2012\_1445-451.
16. Teodorescu M., Vercea M. // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2015. V. 54. N 9. P. 923–943. DOI: 10.1080/03602559.2014.979506.
17. Краснюк (мл.) И.И., Беляцкая А.В., Краснюк И.И., Степанова О.И., Овсянникова Л.В., Грих В.В., Алленова Т.М., Одинцова Е.Б. // *Фармация.* 2016. № 6. С. 10. Krasnyuk (Jr.) I.I., Belyatskaya A.V., Krasnyuk I.I., Stepanova O.I., Ovsyannikova L.V., Grikh V.V., Allenova T.M., Odintsova E.B. // *Farmatsyya.* 2016. N 6. P. 10 (in Russian).
18. Баранов В.Г., Амрибахшов Д.Х., Агранова С.А., Френкель С.Я. // *ВМС. Сер. Б.* 1988. Т. 30. № 5. С. 384-386. Baranov V.G., Amribakhshov D.Kh., Agranova S.A., Frenkel S.Ya. // *VMS. Ser. B.* 1988. V. 30. N 5. P. 384-386 (in Russian). DOI: 10.1080/00401706.1988.10488431.
19. Ferreira S. B., Moço T.D., Borghi-Pangoni F.B., Junqueira M.V., Bruschi M.L. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2015. V. 55. P. 164-178. DOI: 10.1016/j.jmbmbm.2015.10.026.
20. Ильин С.О., Куличихин В.Г., Малкин А.Я. // *ВМС. Сер. А.* 2013. Т. 55. № 8. С. 1071. DOI: 10.7868/S0507547513070052. Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2013. V. 55. N 8. P. 503-509. DOI: 10.1134/S0965545X13070018.
21. Karvinen J., Ihalainen T.O., Calejo M.T., Jönkkäri I., Kellomäki M. // *Mater. Sci. Eng., C.* 2019. V. 94. P. 1056. DOI: 10.1016/j.msec.2018.10.048.
22. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 72-79. Bazunova M.V., Mustakimov R.A., Kulish E.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. P. 888–894. DOI: 10.1134/S199079312105002X.
23. Суrow О.В., Воронова М.И., Рублева Н.В., Афинеевский А.В., Захаров А.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6207. Surov O.V., Voronova M.I., Rubleva N.V., Afineevsky A.V., Zakharov A.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 2. P. 10-18 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6207.
24. Endress H.U., Döschl-Volle C., Dengler K. // *Progr. Biotechnol.* 1996. V. 14. P. 407-423. DOI: 10.1016/S0921-0423(96)80272-3.
25. Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Базунова М.В., Захаров В.П. // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 1. С. 54-60. DOI: 10.1134/S0044461819010079. Lazdin R.Y., Chernova V.V., Bazunova M.V., Zakharov V.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 1. P. 50-56. DOI: 10.1134/S1070427219010075.
26. Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Шабарин И.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 73-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6283. Shabarin A.A., Kuzmin A.M., Vodyakov V.N., Shabarin I.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 4. P. 73-78 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6283.

Поступила в редакцию 28.08.2023

Принята к опубликованию 20.01.2024

Received 28.08.2023

Accepted 20.01.2024