

Научная статья
УДК 577.11:678.54
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.025

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Е. А. Жихарева^{1,2}, **И. Г. Судакова¹**, **А. А. Патрушева¹**, **Е. В. Мазурова¹**,
О. Ю. Фетисова¹, **А. С. Казаченко^{1,2}**

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

89021664212@mail.ru

Аннотация

Получены композитные плёнки на основе хитозана и адипиновой кислоты, армированные наноцеллюлозой. С помощью ИК-спектроскопии изучено строение композитных плёнок и влияние содержания наноцеллюлозы на их свойства. Методом СЭМ изучена поверхность композитных плёнок и установлено, что при добавлении наноцеллюлозы поверхность плёнок претерпевает изменения и становится более шероховатой. Термогравиметрический анализом установлено что добавление 1,5 мас. % наноцеллюлозы незначительно влияет на термостойкость полученных плёнок.

Ключевые слова:

композитные плёнки, хитозан, адипиновая кислота, наноцеллюлоза

Для цитирования:

Получение новых композитных материалов на основе хитозана / Е. А. Жихарева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 160–164. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.025.

Original article

NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON CHITOSAN

E. A. Zhikhareva^{1,2}, **I. G. Sudakova¹**, **A. A. Patrusheva¹**, **E. V. Mazurova¹**,
O. Yu. Fetisova¹, **A. S. Kazachenko^{1,2}**

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS, Krasnoyarsk, Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

89021664212@mail.ru

Abstract

Composition films based on chitosan and adipic acid reinforced with nanocellulose were obtained. Using IR spectroscopy, the structure of composite films and the effect of nanocellulose content on the properties were studied. The surface of composite films was studied using the SEM method and it was found that with the addition of nanocellulose, the surface of the films undergoes changes and becomes rougher. Thermogravimetric analysis established that the addition of 1,5 wt. % nanocellulose does not significantly affect the thermal stability of the resulting films.

Keywords:

composite films, chitosan, adipic acid, nanocellulose

For citation:

New composite materials based on chitosan / E. A. Zhikhareva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 160–164. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.025.

Введение

Композиционные материалы (композиты) представляют собой гетерогенные (неоднородные) системы, состоящие из двух или более фаз-компонентов, при этом каждый из компонентов сохраняет свои свойства. Полимерные нанокомпозиты — это полимеры или сополимеры, включающие наночастицы. Согласно терминологии, принятой IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии), наночастицы — это частицы, размеры которых не превышают 100 нм [1].

В настоящее время актуальной задачей современной химии стало создание биоразлагаемых материалов на замену пластику. Некоторое время назад таким материалом стали композиты с наполнителем в виде микропластика, но в дальнейшем они показали свое негативное воздействие

на окружающую среду и живые организмы. На данный момент заменой пластику могут стать композитные материалы на основе растительных и животных биополимеров. Такие материалы могут использоваться в медицинской, фармацевтической и пищевой промышленности.

В качестве наполнителей для композитных материалов могут быть использованы как органические, так и неорганические соединения. Целлюлоза является природным и наиболее распространённым биополимером. Полимерные композиты, армированные целлюлозным волокном, приобрели большой потенциал в исследованиях за последние несколько лет. Наноцеллюлоза обладает важными свойствами (низкая плотность, неабразивность, горючесть, нетоксичность, биоразлагаемость и меньшая стоимость, чем у других синтетических полимеров), которые можно использовать для приготовления различных полимерных композитов. Помимо производства био- и нанокompозитов, она может применяться в производстве биоразлагаемых упаковочных материалов, аэрозолей [2], медицинских имплантатов [3] и проч.

Хитозан — природный полимер, обладающий такими свойствами, как нетоксичность, биоразлагаемость, биосовместимость и антимикробность. Он может применяться во многих областях, например, упаковка, биомедицина и очистка воды, однако плёнки из хитозана имеют плохие барьерные и механические свойства. Для решения данной проблемы хитозан часто смешивают с армирующим веществом для улучшения его свойств [4].

Существуют различные методы производства композитов из натуральных волокон: литьё под давлением, компрессионное формование, вакуумная упаковка и др. [5], однако для получения нанокompозитов из целлюлозы более практичным методом является литьё растворителем.

Целью данной работы является получение композитных материалов на основе хитозана и изучение их физико-химических характеристик.

Материалы и методы

В качестве основных компонентов композитной плёнки использовалась наноцеллюлоза, полученная по методике [6], хитозан (хитозан пищевой ТУ 9289-067-00472124-03, Россия), адипиновая кислота (99 %, Millipore, Россия), глицерин (ГОСТ 6259-75).

Получены композитные плёнки на основе хитозана и адипиновой кислоты, армированные наноцеллюлозой. Для этого в стеклянном стакане, снабжённом магнитной мешалкой, 1 г хитозана растворяли в 100 мл 0,37 %-го раствора адипиновой кислоты (из расчёта содержания кислотных и аминогрупп 1:1 [7]) при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем к полученному раствору добавляли 2 г глицерина и заданное количество 1 %-й суспензии наноцеллюлозы, которую предварительно обрабатывали ультразвуком в течение 2 мин, перемешивание продолжали ещё 5 ч. По окончании процесса раствор обрабатывали ультразвуком и переносили в фторопластовую чашу методом простого литья. Плёнку высушивали при комнатной температуре 5 сут. Для облегчения отделения полученной плёнки от чаши её заливали 50 мл спирта на 10 мин. Плёнки хранили в чашах в холодильнике при температуре не выше 10 °С. Полученные композитные плёнки были охарактеризованы методами ИК, СЭМ и ТГА.

Регистрацию спектров в области 4000–400 см⁻¹ выполняли на ИК-Фурье спектрометре (Tensor 27, Bruker, Германия). Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы плёнок для регистрации спектра разрушению не подвергали.

Изучение морфологии поверхности наноцеллюлозных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-3000 (Hitachi, Япония), оснащённого приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 кВ, разрешением 20 мкм.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Образцы плёнок анализировали в аргоне при скорости нагрева 10 °С/мин⁻¹ от 30 до 900 °С. Обработка результатов измерений проводилась с помощью пакета программ NETZSCH. ProteusThermalAnalysis.5.1.0.

Результаты исследований

Инфракрасные спектры плёнок с разным содержанием наноцеллюлозы (рис. 1) мало отличаются друг от друга, однако при увеличении содержания наноцеллюлозы интенсивность пиков ослабевает, но в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ интенсивность пиков уравнивается. Из рис. 1 видно, что в ИК-спектрах образцов присутствуют полосы поглощения -ОН групп, связанных водородными связями при 3300 см^{-1} , также присутствуют полосы поглощения при 2927 и 2875 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям С-Н групп.

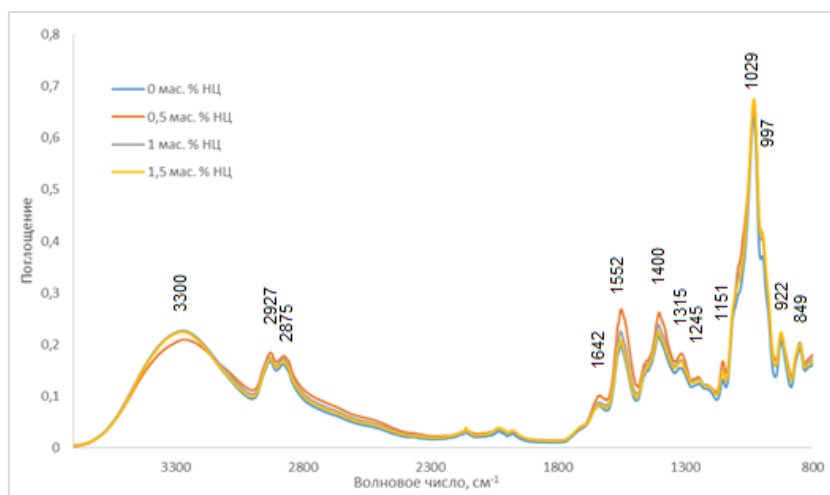


Рис. 1. ИК-спектры образцов хитозановых плёнок, армированных наноцеллюлозой

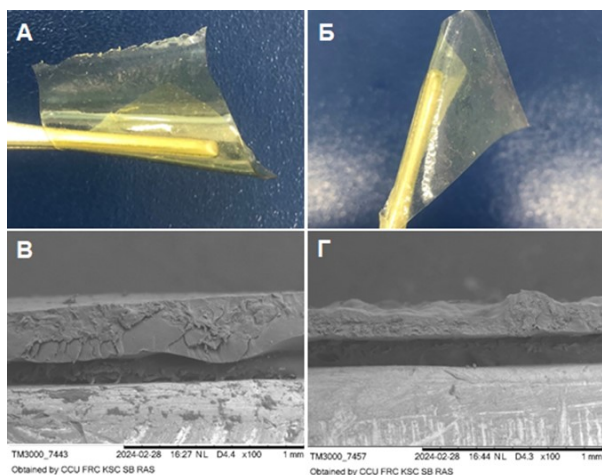


Рис. 2. Микрофотографии композитной плёнки без добавления (А) и с добавлением 1,5 мас. % наноцеллюлозы (Б), среза плёнки без добавления (В) и с добавлением 1,5 мас. % наноцеллюлозы (Г)

валентным колебаниям группы С-О-С хитозана. Полоса поглощения при 922 см^{-1} характеризует валентные CH_2 группы, а область 849 см^{-1} указывает на деформационные колебания группы С-С.

Методом СЭМ изучена поверхность композитных плёнок на предмет влияния добавления наноцеллюлозы. На рис. 2 представлены микрофотографии образцов композитных плёнок с наноцеллюлозой (содержание 1,5 мас. %) и без неё. На рисунке видно, что полученные композитные

Полоса поглощения при 1642 см^{-1} связана с адсорбированной водой, и изменения интенсивности этой полосы указывают на то, что при увеличении содержания наноцеллюлозы возрастает гидрофобность полученной плёнки за счёт встраивания в её структуру наноцеллюлозы.

Пик при 1552 см^{-1} характеризует сочетание связи -NH и деформационных колебаний связи С-N вторичного амида. Снижение интенсивности данного пика может означать, что при увеличении концентрации наноцеллюлозы интенсивность деформационных колебаний уменьшается и происходит армирование плёнки. Пик при 1400 см^{-1} указывает на деформационные колебания С-ОН группы хитозана. Полоса поглощения при 1315 см^{-1} соответствует изгибу С-Н группы, полоса 1245 см^{-1} указывает на влияние CH_2 группы или на деформационные колебания N-H и С-N групп третичного амида. Интенсивные пики при 1151 , 1029 и 997 см^{-1} соответствуют

плёнки имеют плотную структуру и слоистую поверхность на срезе. Более гладкую поверхность имеет композитная плёнка без наноцеллюлозы (рис. 2, В), тогда как при её добавлении (рис. 2, Г) поверхность становится более бугристой и шероховатой что указывает на встраивание наноцеллюлозных волокон в структуру плёнки, то есть её армирование, что приводит к увеличению жёсткости.

Термостабильность является одним из основных показателей прочности композитных плёнок и характеризует срок её хранения. Термостабильность композитных плёнок была изучена методом термогравиметрического анализа. Кривые дифференциального термического и термогравиметрического анализа образцов плёнок с содержанием 1,5 мас. % наноцеллюлозы и без неё представлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 видно, что процесс разложения композитных плёнок проходит в три этапа, включающих в себя деградацию, деполимеризацию и образование углеродного остатка. На первом этапе, в температурном интервале 45–120 °С, происходит испарение свободно связанной влаги с поверхности плёнок, при этом потеря массы составляет 7 мас. % для обоих образцов. Второй этап термического разложения для образцов начинается при 140 °С, достигая максимума при 246,5 °С для плёнки с нулевым содержанием наноцеллюлозы и 240,3 °С для плёнки с содержанием наноцеллюлозы 1,5 мас. %. Разложение углеродной части заканчивается примерно на 290 °С, затем происходит разложение хитозана при 290–420 °С. Потеря массы на втором этапе — 77,3 и 77,7 мас. % для плёнки, не армированной и армированной наноцеллюлозой. Масса углеродного остатка составила 18,25 и 18,21 мас. % (699,7 °С) для плёнки с нулевым содержанием наноцеллюлозы и 1,5 мас. % соответственно. Полученные данные могут указывать на схожесть структуры и свойств композитных плёнок, а добавление наноцеллюлозы приводит к незначительным изменениям термической устойчивости.

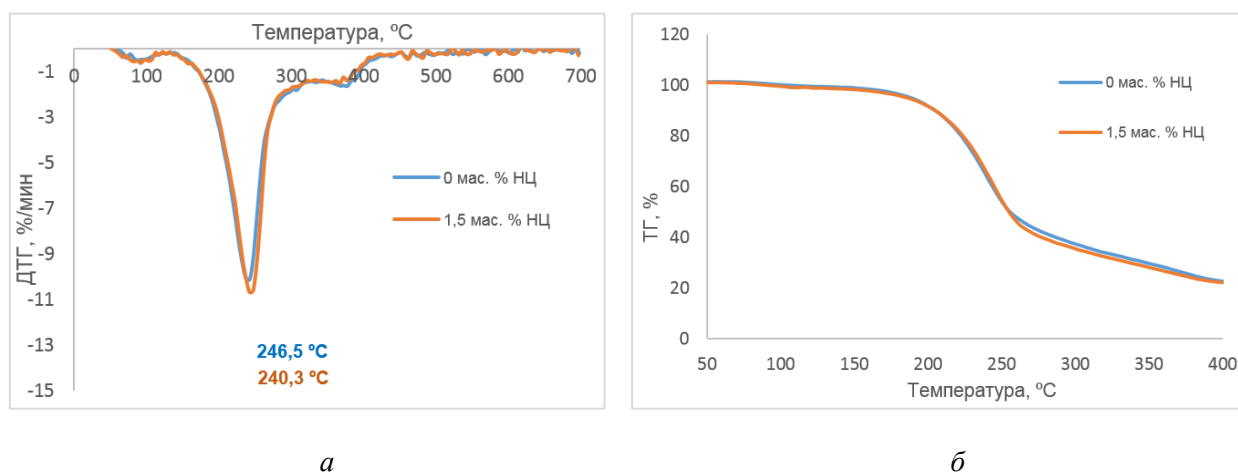


Рис. 3. Кривые дифференциального термического (а) термогравиметрического (б) анализа образцов плёнок

Выводы

В ходе работы получены композитные плёнки на основе хитозана и адипиновой кислоты, армированные наноцеллюлозой. Их свойства изучены методами ИК-спектроскопии, СЭМ и ТГА.

С помощью ИК-спектроскопии изучено строение композитных плёнок и влияние содержания наноцеллюлозы на их свойства. Установлено, что функциональные группы соответствуют исходным веществам. Методом СЭМ изучена поверхность композитных плёнок. Все образцы имели плотную структуру и гладкую поверхность, при этом добавление наноцеллюлозы приводит к изменению поверхности плёнок делает её более шероховатой. Термогравиметрическим анализом установлено, что плёнки с добавлением наноцеллюлозы и без неё имеют максимальную температуру разложения 240,3 и 246,5 °С соответственно. Следовательно, добавление 1,5 мас. % наноцеллюлозы значительно не влияет на их термостойкость. Полученные плёнки могут быть использованы как упаковочные материалы.

Список источников

1. Commercial application of cellulose nano-composites — a review / A. Sharma [et al.] // *Biotechnology Reports*. 2018. Vol. 10. P. 18.
2. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects / P. Thomas [et al.] // *J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2020. Vol. 110. P. 15.
3. Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: a review / A. H. Tayeb [et al.] // *Molecules*. 2018. Vol. 23. P. 24.
4. Gan P. G., Sam S. T., Faiq A. M. Tensile properties and Crystallinity of Crosslinked Nanocrystalline Cellulose/Chitosan Composite // *Materials science and engineering*. 2018. Vol. 429. P. 8.
5. Natural fiber-reinforced polymer composites and nanocomposites for automotive applications, cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites / J. Njuguna [et al.] // *Springer*. 2011. Vol. 1. P. 661–700.
6. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials / B. N. Kuznetsov [et al.] // *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52. pp. 1377–1394.
7. Falamarzpour P., Behzad T., Zamani A. Preparation of nanocellulose reinforced chitosan films, cross-linked by adipic acid // *Molecular sciences*. 2017. Vol. 18. P. 396.

References

1. Sharma A., Thakura M., Bhattacharyaa M., Mandalb T., Goswami S. Commercial application of cellulose nano-composites — a review. *Biotechnology Reports*, 2018, Vol. 10, pp. 18.
2. Thomas P., Duolikun T., Rumjit N. P., Moosavi S., Lai C. W., Bin Johan M. R., Fen L. B. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, Vol. 110, pp. 15.
3. Tayeb A. H., Amini E., Ghasemi S., Tajvidi M. Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: a review. *Molecules*, 2018, Vol. 23, pp. 24.
4. Gan P. G., Sam S. T., Faiq A. M. Tensile properties and Crystallinity of Crosslinked Nanocrystalline Cellulose/Chitosan Composite. *Materials science and engineering*, 2018, Vol. 429, pp. 8.
5. Njuguna J., Wambua P., Pielichowski K., Kayvantash K. Natural fiber-reinforced polymer composites and nanocomposites for automotive applications, cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites. *Springer*, 2011, Vol. 1, pp. 661–700.
6. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Levdansky V. A., Ivanchenko N. M., Pestunov A. V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials. *Wood Science and Technology*, 2018, Vol. 52, pp. 1377–1394.
7. Falamarzpour P., Behzad T., Zamani A. Preparation of nanocellulose reinforced chitosan films, cross-linked by adipic acid. *Molecular sciences*, 2017, Vol. 18, pp. 396.

Информация об авторах

Е. А. Жихарева — магистрант;

И. Г. Судакова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Патрушева — аспирант;

Е. В. Мазурова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

О. Ю. Фетисова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

А. С. Казаченко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Zhikhareva — Master's Degree Student;

I. G. Sudakova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. A. Patrusheva — Postgraduate Student;

E. V. Mazurova — PhD (Chemistry), Researcher;

O. Yu. Fetisova — PhD (Chemistry), Researcher;

A. S. Kazachenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024..