

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СИЛАНТЬЕВ ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**БИОНАНОКОМПОЗИТЫ ХИТОЗАНА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ
ЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ РЕГУЛИРУЕМОЙ
САМООРГАНИЗАЦИИ**

02.00.04 — физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор Щипунов Ю.А.

Владивосток — 2017

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Список сокращений..... | 6 |
| ВВЕДЕНИЕ | 7 |
| ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 13 |
| 1.1 ХИТИН И ХИТОЗАН | 13 |
| 1.1.1 История открытия | 13 |
| 1.1.2 Структура | 13 |
| 1.1.3 Источники | 14 |
| 1.1.4 Получение хитозана | 16 |
| 1.1.5 Полиморфные состояния..... | 17 |
| 1.1.6 Растворимость хитина и хитозана | 18 |
| 1.1.7 Полиэлектrolитные комплексы | 20 |
| 1.1.8 Физико-химические свойства | 24 |
| 1.1.9 Биологические свойства | 25 |
| 1.1.10 Применение..... | 26 |
| 1.2 ГЛИНЫ..... | 26 |
| 1.2.1 Общая классификация | 26 |
| 1.2.2 Сапонит | 29 |
| 1.2.2.1 Источники | 29 |
| 1.2.2.2 Состав | 29 |
| 1.2.2.3 Применение..... | 30 |
| 1.2.3 Сепиолит | 31 |
| 1.2.3.1 Общая характеристика..... | 31 |
| 1.2.3.2 Структура | 31 |
| 1.2.3.3 Применение..... | 32 |
| 1.3 БИОНАНОКОМПОЗИТЫ..... | 32 |
| 1.3.1 Общая характеристика..... | 32 |
| 1.3.2 Методы формирования бионанокomпозитов..... | 36 |
| 1.3.3 Гидрогели | 38 |
| 1.3.3.1 Определение и общая характеристика..... | 38 |
| 1.3.3.2 Бионанокomпозитные гидрогели | 40 |

| | |
|--|----|
| 1.3.4 Бионанокомпозитные гидрогели хитозана | 41 |
| 1.3.5 Бионанокомпозитные пленки хитозана | 42 |
| 1.3.6 Применение бионанокомпозитов | 44 |
| 1.4 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ | 45 |
| ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 46 |
| 2.1 МАТЕРИАЛЫ..... | 46 |
| 2.2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ..... | 46 |
| 2.2.1 Формирование дисперсий наночастиц..... | 46 |
| 2.2.2 Формирование гидрогелей | 47 |
| 2.2.3 Формирование аэрогелей..... | 48 |
| 2.2.4 Формирование пленок | 48 |
| 2.2.5 Подготовка пленок для механических испытаний | 48 |
| 2.2.6 Подготовка образцов для сканирующей электронной микроскопии..... | 48 |
| 2.2.7 Подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии | 49 |
| 2.3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 49 |
| 2.3.1 Реология | 49 |
| 2.3.1.1 Основные понятия и законы реологии..... | 49 |
| 2.3.1.2 Реологические измерения..... | 53 |
| 2.3.2 Механические свойства пленок при растяжении..... | 57 |
| 2.3.3 Электронная микроскопия | 58 |
| 2.3.4 Набухание пленок | 59 |
| 2.3.5 ИК-спектроскопия..... | 59 |
| 2.3.6 Рентгенофазовый анализ | 60 |
| 2.3.7 Малоугловое рентгеновское рассеяние..... | 60 |
| 2.3.8 Термический анализ..... | 60 |
| 2.3.9 Микробиологическое исследование..... | 61 |
| 2.3.10 pH-метрия..... | 61 |
| 2.3.11 Дзета-потенциал | 61 |
| ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | 62 |

| | |
|--|----|
| 3.1 МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ..... | 62 |
| 3.1.1 Сущность метода..... | 62 |
| 3.1.2 Формирование бионанокompозитов по новому методу | 62 |
| 3.1.3 Характерные особенности формирования бионанокompозитов ... | 64 |
| 3.1.4 Фазовое состояние и структура бионанокompозитов..... | 65 |
| 3.2 ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА С САПОНИТОМ..... | 67 |
| 3.2.1 Механические свойства | 67 |
| 3.2.2 Морфология | 68 |
| 3.3 ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА С СЕПИОЛИТОМ..... | 69 |
| 3.4 ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА С ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ..... | 70 |
| 3.5 ФОРМИРОВАНИЕ БИОНАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК | 72 |
| 3.5.1 Особенности изготовления..... | 72 |
| 3.5.2 Устойчивость пленок | 73 |
| 3.5.3 Структура | 74 |
| 3.6 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С САПОНИТОМ..... | 75 |
| 3.6.1 Формирование | 75 |
| 3.6.2 Механические свойства | 76 |
| 3.6.3 Структура по данным рентгенофазового анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния | 78 |
| 3.6.4 Морфология | 81 |
| 3.6.5 ИК-спектроскопические свойства | 85 |
| 3.6.6 Термическое поведение | 87 |
| 3.6.7 Заключение по результатам исследования пленок хитозана с сапонитом..... | 93 |
| 3.7 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С СЕПИОЛИТОМ..... | 94 |
| 3.7.1 Формирование и устойчивость | 94 |
| 3.7.2 Механические свойства | 95 |
| 3.7.3 Рентгенофазовый анализ | 97 |
| 3.7.4 Морфология | 99 |

| | |
|---|-----|
| 3.7.5 Термическое поведение | 100 |
| 3.7.6 Заключение по результатам исследования пленок хитозана с сепиолитом | 103 |
| 3.8 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ | 103 |
| 3.9 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С МИКРОЧАСТИЦАМИ ЛАТЕКСА | 104 |
| 3.9.1 Устойчивость пленок | 104 |
| 3.9.2 Морфология | 105 |
| 3.9.3 Механические свойства | 106 |
| 3.9.4 Механизм образования | 107 |
| 3.10 ЗАЩИТНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ | 107 |
| ВЫВОДЫ | 111 |

Список сокращений

ГЛ — глюколактон;

ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота;

ДТА — дифференциальный термический анализ;

ДТГА — дифференциальный термогравиметрический анализ;

ЗОР — зона отсутствия роста;

КС — ксантан;

МУНТ — многослойные углеродные нанотрубки;

МУРР — малоугловое рентгеновское рассеяние;

ОУНТ — окисленные углеродные нанотрубки;

ПЭК — полиэлектролитный комплекс;

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия;

РФА — рентгенофазовый анализ;

СД — степень деацетилирования;

СЕП — сепиолит;

СП — сапонит;

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия;

ТГА — термогравиметрический анализ;

ХТ — хитозан.

ВВЕДЕНИЕ

Хитозан (ХТ), получаемый деацетилированием хитина, входит в число наиболее востребованных полисахаридов. К числу его отличительных особенностей относится заряд макромолекулы — он является единственным катионным полисахаридом. Кроме того, ХТ обладает биологической активностью: антисептической и ранозаживляющей. Отмеченные уникальные особенности объясняют интерес, проявляемый к нему. О значимости, которая придается полисахариду, говорит тот факт, что во многих странах, включая Россию, имеются хитиновые и ХТ общества. Наиболее известными являются European Chitin Society, Japanese Society for Chitin and Chitosan, Indian Chitin and Chitosan Society. Они занимаются вопросами производства, исследования и создания материалов на основе хитина и ХТ, а также их продвижением на рынки. Регулярно организуются конференции и симпозиумы, привлекающие большое число участников.

ХТ, как и все биополимеры, уступает по свойствам синтетическим полимерам. Материалы на его основе формируются менее прочные и термоустойчивые. Он не обладает термопластичностью, растворим в очень ограниченном числе полярных растворителей. Тем не менее, у ХТ есть важное преимущество в виде возобновляемой сырьевой базы, в то время как синтетические полимеры производятся из нефти и газа, ресурсы которых ограничены. Кроме того, они биологически не разлагаются, а продукты разложения могут быть токсичны. Поэтому к числу приоритетных задач относится замена синтетических полимеров на биополимеры — в первую очередь в качестве упаковочных материалов, на изготовление которых уходит до 40 % производимых пластмасс.

Одно из возможных решений значительного улучшения свойств материалов из биополимеров заключается в создании бионанокompозитов, формируемых с включением наночастиц. Основным методом их получения является смешение растворов. При этом ассоциация биополимеров с наночастицами и формирование

устойчивых структур обычно достигается за счет электростатических взаимодействий. В случае ХТ получение однородных смесей является проблематичным из-за его выпадения в осадок при добавлении даже следовых концентраций противоположно заряженных полимеров и наноразмерных частиц. Таким методом практически невозможно изготовить гомогенные гидрогели и пленки, которые в случае ХТ получают химической модификацией полисахарида или сшивкой. Решение такой проблемы до начала работы над диссертацией не было предложено.

Цель работы заключалась в разработке такого метода, который бы позволил формировать бионаноконпозиты с гомогенной структурой из ХТ с противоположно заряженными наноразмерными частицами различной природы.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Выяснить условия смешения и формирования гомогенных смесей в режиме заряжения макромолекул ХТ в присутствии в растворе неорганических наночастиц различной природы, геометрии и плотности заряда. Разработать методологический подход и оптимизировать условия получения бионаноконпозитов по принципу «снизу-вверх».

2. Сформировать бионаноконпозитные гидрогели и пленки ХТ с различными наночастицами для установления влияния их природы, формы и поверхностного заряда.

3. Исследовать наноразмерную структуру, устойчивость, термостабильность, механические, спектральные, оптические и бактерицидные свойства полученных бионаноконпозитов совокупностью соответствующих физико-химических и микробиологического методов.

4. Установить механизм формирования бионаноконпозитов из ХТ и наночастиц по принципу «снизу-вверх» при регулируемом зарядении.

Научная новизна работы.

1. Предложен и разработан новый универсальный метод формирования бионаноконпозитных гидрогелей и пленок ХТ с отрицательно заряженными наночастицами различной природы, геометрии и поверхностным зарядом,

осуществляемый в режиме регулируемого заряжения полисахарида при комнатной температуре, не требующий его химической модификации и химической сшивки. Показана применимость метода для систем с микрочастицами на примере полистирольного латекса с карбоксильными группами.

2. Проведено систематическое исследование нано/микроразмерной структуры и свойств изготовленных бионанокompозитов совокупностью физико-химических методов: электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, реологии, растяжения до разрыва пленок, степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом.

3. Установлены основные закономерности и механизм формирования бионанокompозитных гидрогелей и пленок по разработанному методу, осуществляемому в режиме самоорганизации, в ходе которой образуются иерархически организованные структуры: трехмерная сетка из фибрилл в объеме гидрогелей и слоистые пластины наноразмерной толщины в пленках. Показано, что структурная упорядоченность в наибольшей степени выражена в области стехиометрического соотношения противоположно заряженных ХТ и наночастиц, в которой имеются наиболее сильные электростатические взаимодействия.

Практическая значимость работы.

1. Разработан новый универсальный метод формирования гидрогелей ХТ с наночастицами, не имеющий аналога, который исключил фазовое расслоение, вызванное ассоциацией за счет кооперативных электростатических взаимодействий. С его помощью впервые изготовлены гомогенные гидрогелевые бионанокompозиты.

2. Получены однородные пленки ХТ с наночастицами в режиме самоорганизации. Определены условия формирования максимально устойчивых, механически прочных и термостабильных структур.

3. Показана применимость гидрогелей из ХТ с наночастицами глины для создания защитной пленки на поверхности фруктов и овощей, способствующей их

сохранению на протяжении длительного времени в результате замедления испарения влаги, а также развитие микроорганизмов за счет бактерицидного действия полисахарида.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 — физическая химия в пунктах: 4 («Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»), 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»).

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, малоугловое рентгеновское рассеяние, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, реология, растяжение до разрыва пленок, исследование степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом, воспроизводимостью экспериментально полученных результатов, соответствием выводов, сделанных в работе, современным представлениям о механизмах формирования, структурах и свойствах бионанокompозитных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Новый метод получения бионанокompозитных гидрогелей и пленок ХТ с различными нано- и микрочастицами, формируемых в режиме самоорганизации.
- Результаты систематического исследования бионанокompозитов с глинами двух типов: сапонитом и сепиолитом, а также с окисленными углеродными нанотрубками и микрочастицами латекса.
- Механизмы самоорганизации в системах ХТ с противоположно заряженными неорганическими наночастицами и микрочастицами, проходящей в режиме зарядения полисахарида.

Апробация работы.

Результаты работы были доложены на XII, XIII и XIV «Всероссийских молодежных школах-конференциях по актуальным проблемам химии и биологии»

(МЭС ТИБОХ, Владивосток, Россия, 2009, 2010, 2012), «The 2nd International and cross-strait chitin and chitosan symposium and 7th International academic conference on chitin and chitosan» (Qianjiang, China, 2010), «The 6th International symposium on high-tech polymer materials «НТПМ-VI»: synthesis, characterization and applications» (Xiamen City, Fujian–Beijing, China, 2010), «International conference of materials and advanced technologies» (Singapore, 2011), 5-ом и 6-ом международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, Россия, 2011, 2014), symposium «The 3rd Asian symposium on advanced materials — chemistry & physics of functional materials «ASAM-3»» (Fukuoka, Japan, 2011), «III международной научной конференции «Наноструктурированные материалы — 2012: Россия–Украина–Беларусь. «НАНО 2012»» (Санкт-Петербург, Россия, 2012), Symposium «The 4th Asian symposium on advanced materials — chemistry, physics & biomedicine of functional and novel materials «ASAM-4»» (Taipei, Taiwan, 2013), Symposium «East asian symposium on polymers for advanced technology «EASPAT»» (Vladivostok, Russia, 2013), «International nanotech symposium & nano-convergence expo «NANO KOREA»» (Seoul, Korea, 2014, 2016), «XII International conference on nanostructured materials «NANO 2014»» (Moscow, Russia, 2014), «II International conference on bioinspired and biobased chemistry & material «NICE 2014»» (Nice, France, 2014), «8th International conference on materials for advanced technologies «ICMAT-2015»» (Suntec, Singapore, 2015), 11th International symposium on polyelectrolytes (Moscow, Russia, 2016).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 24 печатных работы, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 20 материалов конференций.

Личный вклад автора заключался в получении бионанокompозитных пленок и гидрогелей по методу регулируемой самоорганизации хитозана и наночастиц различной природы, формы и плотности поверхностного заряда. В ходе проводимых исследований автором лично выполнялись микроскопические измерения методами СЭМ и ПЭМ и исследованы механические свойства методами реологии

и растяжения плёнок до разрыва всех образцов, обсуждаемых в работе. Проведена регистрация ИК-спектров, спектров РФА и МУРР, изучена устойчивость в воде, оценены термические свойства методами ДТА, ДТГА и ТГА, выполнена интерпретация полученных данных. Автором подобран литературный материал и выполнен анализ литературных данных по теме исследования, включающей методы формирования и свойства бионанокompозитов хитозана с наноразмерными частицами.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 3 глав, выводов и списка используемой литературы (141 источник). Общий объем диссертации изложен на 125 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы и 60 рисунков.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ХИТИН И ХИТОЗАН

1.1.1 История открытия

Открытие хитина принадлежит Анри Браконни (Bracconot). Исследуя межклеточные стенки грибов в 1811 году, он выделил неизвестное вещество, названное им фунгином (fungin). Одье (Odier) обнаружил сходное вещество в кутикулах насекомых в 1823 году [1, 2]. Он предложил для него другое название — хитин (от греч. «chiton» — одежда, оболочка). Оно и было принято для данного полисахарида.

Хитозан был получен Роже (Rouget) в 1859 году. Он исследовал поведение хитина в концентрированных растворах щелочей, после кипячения которых выделил вещество, растворимое в водных растворах органических кислот. С 1894 года по предложению Хоппе-Сейлера (Hoppe-Seiler) оно называется хитозаном [1, 2], для которого в работе введено сокращение ХТ.

1.1.2 Структура

Хитин и ХТ относятся к классу углеводов. Происхождение названия объясняется тем, что их элементный состав выражается общей формулой $[C_m(H_2O)_m]_n$, где $m \geq 3$, а значения n варьируют, начиная с 1, которая включает только углерод и воду. Это послужило основанием назвать данный класс веществ углеводами. Они подразделяются на две основные группы: простые (моносахариды) и сложные (олиго- и полисахариды).

Моносахариды — вещества, состав которых представляют в виде $C_m(H_2O)_m$. Они содержат альдегидную или кетонную группу наряду с гидроксильными группами (рисунок 1.1а). Их молекула обычно находится в виде цикла, который в случае глюкозы образуется в результате внутримолекулярного взаимодействия альдегидной группы с гидроксильной при пятом углеродном атоме (рисунок 1.1б) [3]. Вместо гидроксильных групп могут быть другие функциональные группы. Примером является глюкозамин (рисунок 1.1в), а также

его аналог с ацелированной аминогруппой (рисунок 1.1г). Из них состоят, соответственно, ХТ и хитин.

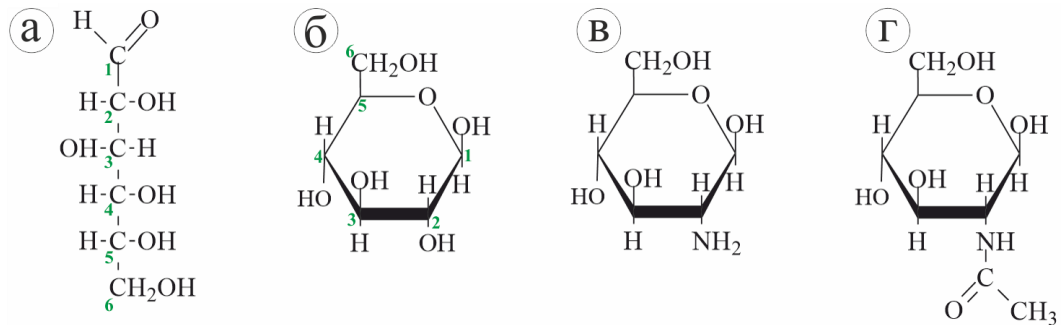


Рисунок 1.1 – Структура β -D-глюкозы в проекциях Фишера (а) и Хеурса (б); глюкозамин (в) и его ацелированное производное (г).

Олиго- и полисахариды являются полимерами, состоящими из моносахаридов. Они получаются в результате реакции конденсации, протекающей между гидроксильными группами одного моносахарида при углеродном атоме в первом положении и гидроксильной группой другого моносахарида при втором, третьем, четвертом или шестом атоме углерода. При этом образуется связь -С-О-С-, называемая О-гликозидной (рисунок 1.2). К олигосахаридам относят вещества, молекула которых состоит из 2–10 остатков моносахаридов, а к полисахаридам — более 10 моносахаридных остатков. Среди полисахаридов различают две подгруппы: гомополисахариды, состоящие из остатков моносахаридов одного типа, и гетерополисахариды, образованные разными моносахаридами [3].

Хитин и ХТ состоят, соответственно, из 2-ацетидамо- (ацелированного) глюкозамина, рисунок 1.2) и 2-амино-2-дезоксид- β -D-глюкозидных (глюкозамина, рисунок 1.2) остатков, соединенных β -1,4-гликозидными связями. Они относятся к гомополисахаридам, но обычно их макромолекулы включают оба типа остатка. В случае хитина по содержанию превалирует ацелированный глюкозамин, а ХТ — глюкозамин [1, 2, 4–8].

1.1.3 Источники

Хитин в природе находится главным образом во внешнем покрове морских беспозвоночных: ракообразных и моллюсков, которые являются его основным

источником [1, 2, 4–6, 8–11]. Он также входит в состав кутикулы насекомых, межклеточных стенок грибов и некоторых бактерий. Содержание хитина в разных источниках представлено в таблице 1.1. Оно варьирует в достаточно широких пределах. Изменения в составе одних и тех же организмов обусловлены в первую очередь сезонностью и районами обитания [10, 11].

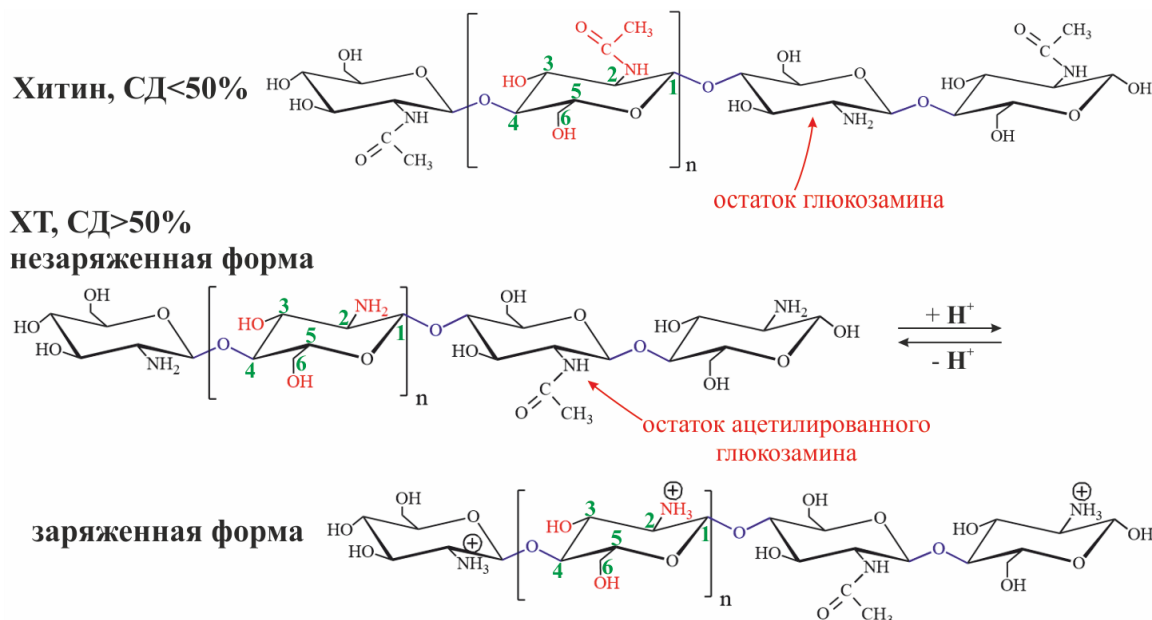


Рисунок 1.2 – Структурные формулы хитина и ХТ в незаряженной и заряженной формах. Представленные полисахариды могут содержать одновременно оба типа глюкозаминных остатков, соединенных O-гликозидными связями. Детали обсуждаются в тексте.

Основные источники для производства хитина, которыми являются ракообразные, практически неограниченны и возобновляемы [8, 11, 12]. Внешний покров ракообразных, из которых в основном выделяется α -хитин, содержит его от 15 до 25 %, а также около 70 % карбоната кальция и белков и 5 % пигментов. Менее распространенный β -хитин находится во внешнем покрове моллюсков [6, 8, 9, 13]. Более подробное описание различных полиморфов дано в параграфе 1.1.5.

Хитин занимает второе место среди полисахаридов по распространенности в природе, уступая только целлюлозе. Его количество ежегодно возобновляется на 10^{11} тонн, а целлюлозы — на 10^{11} – 10^{12} тонн [14, 15]. Основные функции хитина — структурная и защитная [3, 8, 16]. Высокая механическая прочность покрова

ракообразных объясняется их структурой, составленной из микрофибрилл полисахарида и карбоната кальция.

Таблица 1.1 – Природные источники и содержание в них хитина. Даны усредненные значения [1].

| Название организма | | Содержание хитина, мас. % |
|--|--|------------------------------------|
| Ракообразные (карапакс) | Травяной краб (<i>Carcinus maenas</i>) | 0,4–3,3 ^а |
| | Камчатский краб (<i>Paralithodes camtschatica</i>) | 10 ^а (35 ^б) |
| | Криль | 40 ^б |
| Моллюски | Раковины двустворчатых | 5 ^б |
| | Гладиус (скелетная пластинка) кальмаров | 40 ^б |
| Насекомые (кутикула) | Рыжий таракан (<i>Blattella germanica</i>) | 10 ^б |
| | Майский жук (<i>Melolontha</i>) | 15 ^б |
| Микроорганизмы и грибы (межклеточная стенка) | Пекарские дрожжи (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>) | 3 ^в |
| | Скрипица (<i>Lactarius vellereus</i>) | 20 ^в |
| | (<i>Aspergillus niger</i>) | 40 ^в |

а — нативный, б — сухой, в — высушенная клеточная стенка.

ХТ практически отсутствует в живой природе. Он встречается только в некоторых видах плесени, в частности, *Micoraceae* [5, 17]. Основным источником для получения ХТ является хитин.

1.1.4 Получение хитозана

ХТ получают из хитина. Выделение последнего из природного сырья обычно проводится в несколько стадий, схематично представленных на рисунке 1.3 [10]. Вначале хитин освобождается от карбоната кальция обработкой соляной кислотой. После деминерализации следует депротеинизация, осуществляемая в растворе гидроксида натрия. Полученный осадок отбеливают пероксидом водорода или перманганатом калия.

ХТ из хитина получается в результате реакции N-деацетилирования. Процесс проводится в 30–60 % растворе гидроксида натрия или калия при

температуре 80–120 °С в течение 4–6 часов с последующей отмывкой и сушкой [10]. Реакция никогда не проходит полностью. Степень деацетилирования (СД) ХТ всегда составляет менее 95 % [5, 8]. Полисахарид с СД более 95 % может быть приготовлен только в специальных условиях [18, 19]. Работы обычно проводятся с ХТ, имеющим СД на уровне 85 %.



Рисунок 1.3 – Схема получения хитина и ХТ. Рисунок построен по данным работы [10]. Детали обсуждаются в тексте.

Промышленное производство ХТ началось в Японии в 1971 году [2]. Основным сырьевым источником служат отходы переработки ракообразных. Промышленные мощности сосредоточены главным образом в Японии, Норвегии, США, Индии, Польше и Австралии [2, 7, 8, 18].

В качестве промышленной сырьевой базы в последнее время стали рассматриваться грибы. Они имеют ряд существенных преимуществ перед ракообразными. Их можно выращивать круглый год в различных регионах, поэтому поставки не зависят от времени года и географического местоположения. Важным достоинством является отсутствие в них карбоната кальция, что позволяет упростить и удешевить технологический процесс [20].

1.1.5 Полиморфные состояния

Хитин является полукристаллическим биополимером. Его образцы включают как аморфные, так и кристаллические области. Содержание последних может составлять 60–80 % [9]. Различают три кристаллические формы: α -, β - и γ -хитин [5, 12, 13, 21, 22]. Первый полиморф наиболее стабилен и распространен в природе. Он состоит из антипараллельно расположенных макромолекул, а в β -хитине они ориентированы параллельно. Макромолекулы связаны в обоих случаях многочисленными водородными связями, но в β -хитине — менее прочно.

γ -Хитин является наименее изученной кристаллической формой полисахарида. Считается, что он представляет собой комбинацию α - и β -хитинов. Все три полиморфа могут присутствовать в природных образцах одновременно. Возможен необратимый переход β - и γ -хитинов в α -форму в кислых средах.

ХТ при деацетилировании аминогруппы в хитине сохраняет способность к кристаллизации. Более того, число полиморфов даже возрастает. Их насчитывается шесть, в формировании которых большое значение имеет анион, связанный с аминогруппой [23, 24]. Первый полиморф был выделен из хитина сухожилий лобстера [25], а остальные получены в ходе различных обработок. Например, кристаллизация происходит при термической обработке при 200 °С, при которой образец полностью дегидратируется. Полиморф получил название «отожженного» («annealed»). Другие известны под именами «form I», «form II», «I-2» и «L-2». Они были выделены из растворов полисахарида при добавлении солей переходных металлов, минеральных и органических кислот. Анионы в случае формирования полиморфа играют активную роль, заключающуюся в стабилизации кристаллической формы.

1.1.6 Растворимость хитина и хитозана

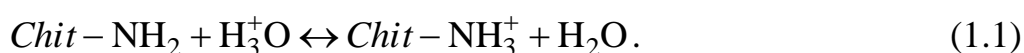
Хитин нерастворим в воде. При этом α - и β -формы отличаются по своему поведению. α -Хитин при погружении в воду остается практически без изменений, а β -хитин набухает [12]. Различие по отношению к H_2O объясняется более слабыми водородными связями в β -хитине. Обе формы удается растворить только в очень ограниченном числе органических растворителей или в жестких условиях [2, 8–11, 26].

Главное отличие ХТ от хитина заключается в его растворимости. Растворы в воде получаются при добавлении кислот. Для этих целей чаще используют уксусную или соляную кислоту [27, 28]. Однако ХТ не растворяется под действием фосфорной и разбавленной серной кислот [11, 13].

Растворимость ХТ в значительной степени зависит от СД. Она определяет также поведение хитина в водных растворах. Это даже положено в основу

классификации. В работах [17, 29] к хитинам относят полисахарид с содержанием менее 50 % деацетилованных глюкозаминных остатков, а с большим — к ХТ. Европейское хитиновое общество предлагает считать хитином полисахарид, который не растворяется в 0,1 М растворе уксусной кислоты [17].

Растворимость ХТ в кислотах объясняется полиэлектролитным эффектом. Он обусловлен заряженными аминогруппами в макромолекуле (рисунок 1.2). Полиэлектролитами называются полимеры, содержащие функциональные группы, способные к диссоциации в водном растворе. При этом на их макромолекулах появляется не один, а множество зарядов [30]. Они подразделяются на положительно заряженные — поликатионы, отрицательно заряженные — полианионы и полиамфолиты, содержащие противоположно заряженные группы. Различают также сильные и слабые полиэлектролиты. Сильные полиэлектролиты в водных растворах ионизированы практически во всем диапазоне рН, а зарядение слабых происходит в ограниченной области [22, 31, 32]. ХТ относится к их числу, так как аминогруппы проявляют свойства слабых оснований, диссоциация которых зависит от рН в соответствии с уравнением:



Константа диссоциации аминогруппы (K_a) определяется уравнением:

$$K_a = \frac{[-\text{NH}_3^+]}{[-\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3^+\text{O}]}, \quad (1.2)$$

вместо которой используется параметр pK_a , выражаемый в виде:

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (1.3)$$

Значение pK_a аминогрупп ХТ обычно принимается равным 6,3 [4,33]. Однако константа диссоциации ХТ зависит от СД полисахарида. Для примера на рисунке 1.4а показаны кривые потенциометрического титрования для полисахарида со СД, равной 94,8 и 11 % [34]. Как можно видеть, pK_a смещается в щелочную область с уменьшением СД. Значение pK_a при переходе от ХТ к хитину изменяется от 6,0 до 7,5 [29, 32]. Из графика также следует, что полностью аминогруппы диссоциированы, т. е. ХТ заряжен в кислой и слабокислой средах, в которых полисахарид растворим. Это обусловлено электростатическим

отталкиванием (полиэлектrolитным эффектом) между заряженными аминогруппами.

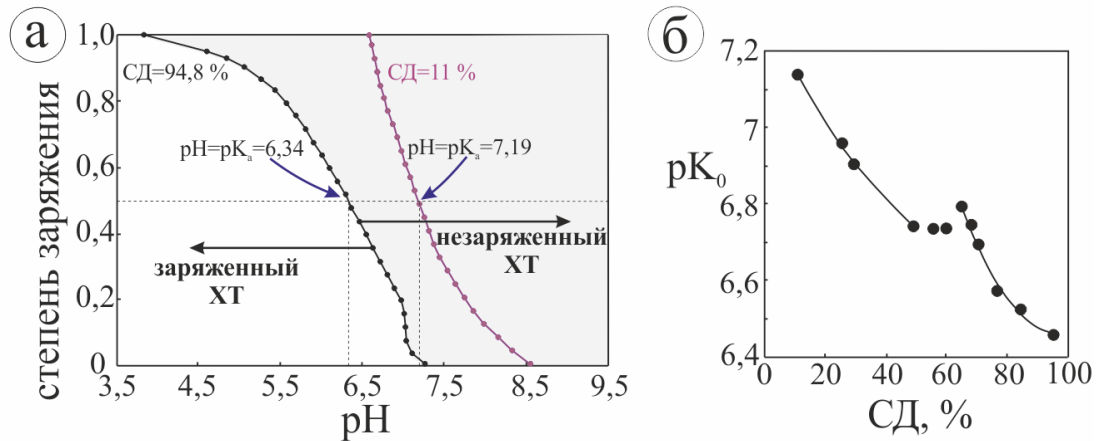


Рисунок 1.4 – (а) Кривые потенциметрического титрования растворов ХТ и хитина с СД, соответственно, 94,8 и 11 % в присутствии 0,1 М KClO_4 (титрант 0,1 М NaOH). Область незаряженной формы ХТ закрашена серым цветом. (б) Зависимость pK_0 при $\alpha = 0$ от СД. Графики взяты из работы [34].

График зависимости pK_0 , соответствующий pK_a при степени диссоциации (α), равной 0, от СД приведен на рисунке 1.4б. В области СД ~ 60 % можно видеть изменение характера хода кривой. Авторы работы [34] связывают его со сменой растворимости полисахарида. Это послужило основанием, как отмечалось выше, рассматривать данную область в качестве границы между хитином и ХТ [17, 29].

1.1.7 Полиэлектrolитные комплексы

Противоположно заряженные полиэлектролиты при смешении их растворов вступают в электростатические взаимодействия, что приводит к ассоциации. Ассоциаты получили название интерполиэлектrolитных или полиэлектrolитных комплексов (ПЭК). В литературе в последнее время чаще используется второй термин. Один из вариантов структуры ПЭК в соответствии с работами А. Зезина и В. Кабанова [35,36] схематично представлен на рисунке 1.5. При ассоциации происходит нейтрализация противоположно заряженных групп, что обуславливает гидрофобизацию соответствующих сегментов цепей. Другая особенность заключается в кооперативном характере комплексообразования, объясняемая многочисленными заряженными функциональными группами в

макромолекулах. Вследствие кооперативности и гидрофобности ассоциаты обладают пониженной растворимостью в средах с разной полярностью.

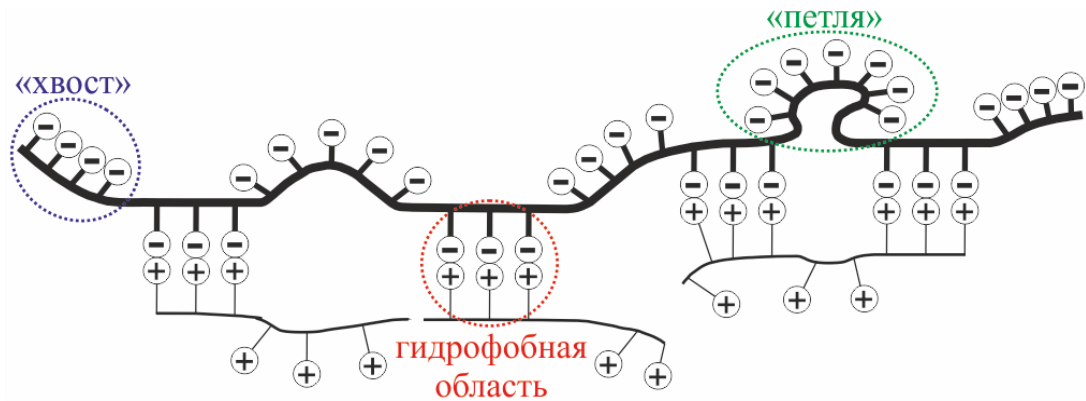


Рисунок 1.5 – Схематичный рисунок структуры ПЭК [35, 36].

В местах отсутствия контакта между сегментами или несоответствия длин макромолекул остаются участки, не участвующие в комплексообразовании. Их структуру можно представить в виде «хвостов» и «петель» соответственно (рисунок 1.5). Сегменты, не участвующие в комплексообразовании, остаются гидрофильными, определяя растворимость.

Свойства ПЭК в значительной степени определяются соотношением противоположно заряженных групп в полиэлектролитах [35-37]. Когда оно близко к 1:1, происходит практически полная взаимная компенсация зарядов на макромолекулах. Такие ПЭК называются стехиометрическими. Их отличительной особенностью является отсутствие растворимости в растворителях разной полярности. Если соотношение противоположно заряженных групп в ПЭК отличается от 1:1, они называются нестехиометрическими. При значительном отклонении от стехиометрии комплексы могут растворяться в воде из-за наличия большого числа гидрофильных сегментов.

Формирование ПЭК представляет один из четырех вариантов смесей двух полимеров [38].

- *Незаряженные полимеры.* Фазовое поведение, наблюдающееся при смешении, показано в виде диаграммы на рисунке 1.6а. На ней имеется область, очерченная кривой, называемой бинодалью. Внутри ее происходит фазовое расслоение, а вне — формирование гомогенного раствора. Точки пересечения

бинодали с горизонтальными линиями — нодами — указывают на составы фаз. Каждая из фаз содержит оба полимера, но один из них находится в избытке по отношению к другому. Фазовое поведение, характеризуемое диаграммой на рисунке 1.6а, относят к *сегрегативному* типу.

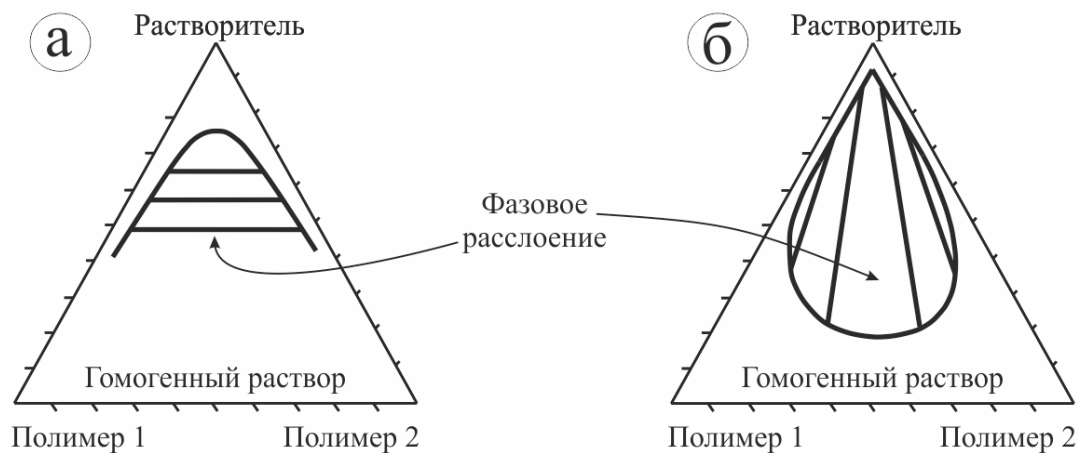


Рисунок 1.6 – Трехкомпонентные фазовые диаграммы сегрегативного (а) и ассоциативного (б) типов для водных смесей двух полимеров. На каждой из диаграмм имеются области двухфазных систем [38].

- *Полиэлектролит и незаряженный полимер.* Они, как правило, смешиваются, образуя гомогенные растворы при разных соотношениях.

- *Одноименно заряженные полиэлектролиты.* Фазовое поведение в их случае относится к *сегрегативному* типу, показанному на рисунке 1.6а. Расслоение вызвано отталкивательными электростатическими взаимодействиями смешиваемых полиэлектролитов.

- *Противоположно заряженные полиэлектролиты.* Фазовое поведение характеризуется диаграммой на рисунке 1.6б. Область в виде «капли» относится к смесям, в которых происходит фазовое расслоение. Ноды ориентированы практически вертикально, что указывает на концентрирование обоих полиэлектролитов в одной из фаз. Это обусловлено их ассоциацией за счет образования ПЭК. Фазовое поведение подобного типа относят к *ассоциативному* типу. Область внутри «капли» показывает составы нерастворимых ПЭК, близких к стехиометрическим, а вне ее — растворимых, отличающихся по составу от стехиометрических.

Полиэлектролиты взаимодействуют электростатически не только друг с другом, но и с наночастицами. Их размеры могут быть сопоставимы по порядку величины, например, в случае небольших наноразмерных частиц и высокомолекулярных полимеров. Противоположно заряженные полиэлектролиты и наночастицы ассоциируют друг с другом таким же образом, как и полиэлектролиты за счет электростатического связывания. В [39–41] было предложено рассматривать образующиеся ассоциаты в качестве аналогов ПЭК. Однако их относят к композитным материалам. Композиты, получаемые смешением наночастиц с синтетическими полиэлектролитами, получили название нанокомпозитов, а смешением с биополимерами — бионанокомпозитов. Методы формирования, особенности структурной организации и свойства бионанокомпозитов рассматриваются в разделе 1.3.

Формирование ПЭК получило широкое распространение для изготовления самых разных материалов: гидрогелей, пленок, мембран, покрытий и микрокапсул. Они находят применение в биомедицине, сельском хозяйстве, косметической и пищевой промышленности [37, 42]. Биомедицинское использование включает имплантаты, доставщики лекарств и генетического материала [43]. В работе [44] предложено использовать гели на основе ПЭК в качестве тромборезистентных материалов. Как показано в [45], ПЭК, образованные с антигенами, ускоряли выработку антител, способствуя укреплению иммунной системы человека. На этой основе была создана противогриппозная вакцина «Гриппол», успешно применявшаяся в России на протяжении 9 лет [46].

Оригинальные и практически важные применения ПЭК были предложены для сельского хозяйства. Защитная пленка, формируемая на поверхности почв, ограничивает ветровую и водную эрозию. Это было использовано для предотвращения распространения радиоактивного заражения на прилегающие регионы после Чернобыльской аварии [37].

ХТ, являясь единственным катионным полисахаридом, получил широкое распространение для создания различных материалов на основе ПЭК. Важное

практическое значение для применения в биомедицине и косметике имеет его биосовместимость, ранозаживляющее и антисептическое действие. Поэтому ХТ часто сочетают с заряженными полисахаридами, несущими отрицательно заряженные группы. Достаточно много исследований проводится с ПЭК, формируемым с альгинатом. При введении его раствора в виде капель в раствор соли кальция на их поверхности образуется оболочка из хелатного комплекса, которая закрепляется добавлением ХТ. Получаемые микрокапсулы могут применяться в качестве доставщиков лекарственных средств, иммобилизации ферментов, проведения синтеза микро- наноразмерных неорганических и полимерных частиц [5, 47]. Доставщики лекарств также изготавливают из ПЭК, образуемых ХТ с такими анионными полисахаридами, как пектин, ксантан, каррагинан и фукоидан [11, 47]. Его ПЭК с ДНК считаются перспективными для использования в генной инженерии для лечения генетических заболеваний [5, 6]. Комплексы ХТ с белками коллагеном, желатином, альбумином, фиброином и кератином получили применение при изготовлении имплантатов и мембран [6, 48].

1.1.8 Физико-химические свойства

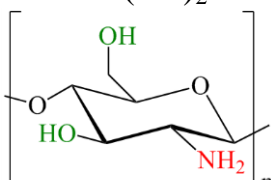
Реакционная способность хитина определяется первичной (С6) и вторичной (С3) гидроксильными группами. Группа при С6 более реакционно-активная, чем при С3. Они позволяют получить простые и сложные эфиры [1, 2, 9, 11]. Тем не менее, число производных хитина достаточно ограничено.

Деацетилированная аминогруппа, находящаяся в положении (С2), обуславливает высокую реакционную активность ХТ. Помимо простых и сложных эфиров, этот полисахарид может формировать N-производные различного типа [1, 11, 21].

Растворимость ХТ определяется рН раствора. Химическая модификация делает его растворимым практически при разных значениях рН [5, 6]. Некоторые из практически важных производных хитина и ХТ представлены в таблице 1.2.

Привитая полимеризация синтетических мономеров на хитине или ХТ приводит к формированию гибридных сополимеров, сочетающих свойства природного и синтетического полимеров. В случае использования мономеров производных моносахаридов получают разветвленные полисахариды. Присоединение к макромолекулам олигосахаридов возможно через синтез промежуточных соединений [1, 6, 11, 21].

Таблица 1.2 –Производные хитина и ХТ^a [1].

| Функциональные группы | -ОН | -NH ₂ |
|-----------------------|---------------------------|---|
| ацил | -OC(=O)-R | -NHC(=O)-R |
| алкилиден + арилиден | - | -N=CH-R |
| алкил + арил | -O-R | -NH-CH ₂ R |
| нитро | -ONO ₂ | -NHNO ₂ |
| соли | - | -NH ₃ ⁺ -R |
| сульфат | -OS(=O) ₂ ONa | -NHS(=O) ₂ ONa |
| сульфонил | -O-S(=O) ₂ -R | -NHS(=O) ₂ R |
| фосфат | -OP(=O)(ONa) ₂ |  |
| силил | -O-Si(R) ₃ | |
| карбоксил | -OCH ₂ C(=O)OH | |
| | -CH ₂ X | |

^a R - алкильная или арильная группы; X - галоген.

Аминогруппы в макромолекуле ХТ обуславливают его комплексообразующие свойства с ионами переходных металлов 3–7 групп периодической таблицы элементов. Комплексы не формируются с ионами металлов 1–2 групп [2, 21].

1.1.9 Биологические свойства

Хитин и ХТ отличаются отсутствием выраженной токсичности. Материалы, изготовленные на их основе, являются биосовместимыми и биоразлагаемыми [1,4-7,9].

ХТ обладает бактериостатическим эффектом в отношении большого числа патогенных микроорганизмов, относящихся к группам грибов, водорослей и бактерий [5]. Это свойство означает способность полисахарида останавливать

рост микроорганизмов, не убивая их. При этом он не оказывает пагубного влияния на клетки млекопитающих [4].

1.1.10 Применение

Хитин и ХТ еще не нашли должного применения, как считают многие исследователи, хотя их свойства позволяют формировать материалы с уникальными характеристиками. К числу достоинств относят большие количества возобновляемых источников сырья [8, 11, 12].

ХТ используется на практике больше, чем хитин, в связи с низкой растворимостью последнего. ХТ и его производные применяются для очистки сточных вод, благодаря комплексообразованию с коллоидными частицами, ионами металлов, красителями и поверхностно-активными веществами. Он используется для изготовления различных функциональных материалов: гидрогелей, микрокапсул и гранул, пленок и волокон. Они находят применение как доставщики лекарств и генетического материала, для иммобилизации ферментов и клеток, в качестве ранозаживляющих средств, имплантатов, разделительных мембран, диетических добавок и препаратов для лечения органов пищеварения, адъювантов при лечении опухолевых заболеваний [1, 4–6, 8, 11, 18, 49].

1.2 ГЛИНЫ

1.2.1 Общая классификация

К глинам относят мелкозернистые — размером менее 5 мкм — осадочные горные породы, состоящие преимущественно из одного или нескольких глинистых минералов. В их число иногда включают кварц и карбонаты. Глинистые минералы представляют собой широко распространенные на Земле слоистые алюмосиликаты [50–52]. Для упрощения их обычно называют «глинами». Этот термин будет использоваться в работе.

Глины систематизируют различным образом: по минералогическому происхождению, химическому составу или применению. В зависимости от химического состава их разделяют на четыре основные группы [53]:

- 1) каолины, дикиты и накриты состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_x$;
- 2) иллиты, имеющие состав $(\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_x$;
- 3) хлориты, включающие амеситы, нимиты и ряд минорных глин, отличительной особенностью которых является присутствие анионов хлора;
- 4) смектиты, являющиеся наиболее распространенной группой в природе [54]. К ним относят монтмориллонит, тальк, сепиолит (СЕП), сапонит (СП) и ряд других. Химический состав смектитов представляют в общем виде формулой $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_x$.

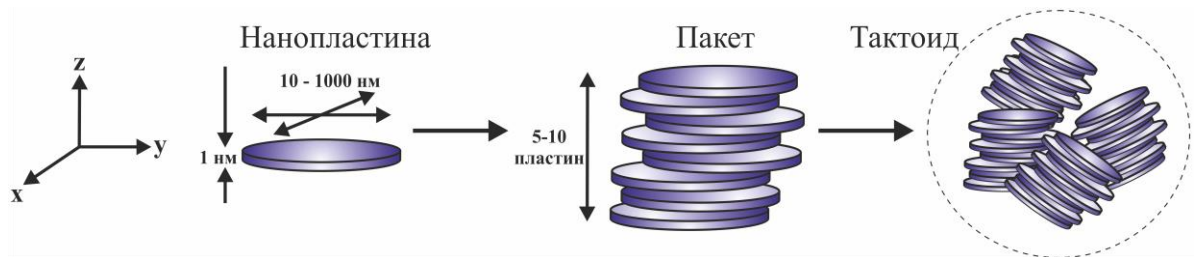


Рисунок 1.7 – Трехуровневая структура глин [55].

Слоистые глины имеют трехуровневую иерархическую структуру, схематично показанную на рисунке 1.7. К нижнему или начальному уровню относят наноразмерные пластины шириной 10 нм–1 мкм и толщиной ~ 1 нм. Их ассоциаты толщиной до 10 нм из 5–10 параллельно расположенных нанопластин называются пакетами. Они представляют второй уровень. Глины в природе обычно находятся в виде микрочастиц — тактоидов — размером от 0,1 до 10 мкм [55], составленных из хаотично расположенных пакетов. Их рассматривают в качестве третьего структурного уровня.

Наноразмерные пластины большинства глин включают два типа слоев: тетраэдрический и октаэдрический. Для смектитов характерно соотношение тетраэдрического слоя к октаэдрическому как 2 к 1. Кристаллическая структура монтмориллонита в качестве примера показана на рисунке 1.8.

Тетраэдрический слой состоит из атомов кремния, равноудаленных от четырех атомов кислорода. Октаэдрический слой включает алюминий, железо или магний, в котором атомы этих элементов окружены шестью атомами кислорода и гидроксильными группами. Тетраэдрический и октаэдрический слои связаны

между собой через общие атомы кислорода. Каждый из них имеет толщину 0,22 нм, а вся нанопластина — 0,66 нм [56]. Однако при исследовании природного монтмориллонита, отожженного при 550 °С, минимальная толщина составляет 0,96 нм [56]. Разница в 0,30 нм относится на счет гидратной воды, которая полностью удаляется только при более высокой температуре. При гидратации толщина возрастает до 1,2–1,4 нм.

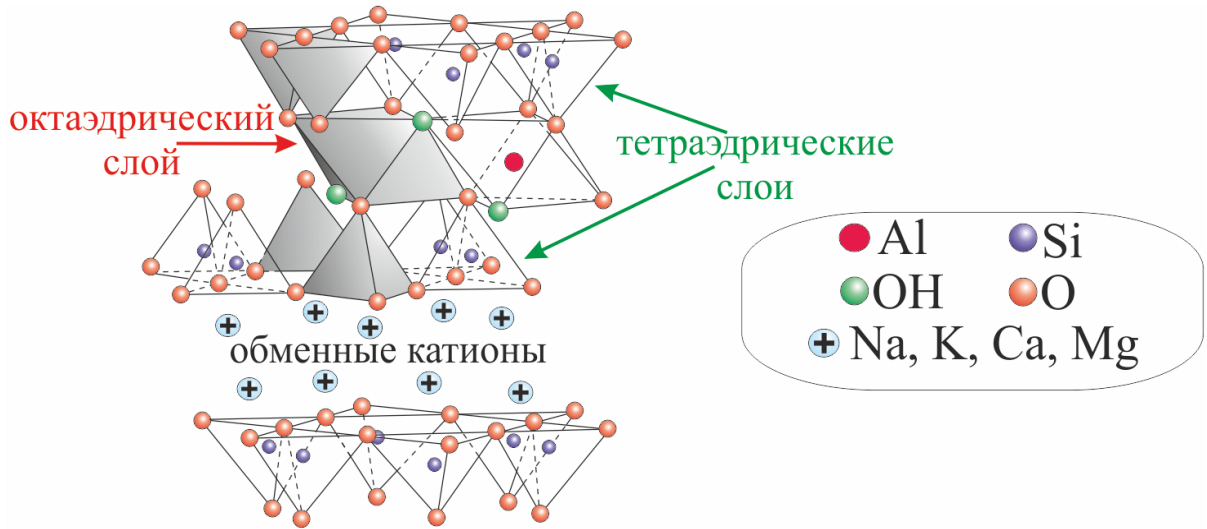


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура монтмориллонита [53].

Нанопластины в глинах могут состоять из разного количества тетраэдрических и октаэдрических слоев. В случае каолинов они находятся в соотношении 1:1, а в хлоритах последовательность тетраэдр-октаэдр-тетраэдр разделена бруситовым слоем $Mg_6(OH)_{12}$.

Для глинистых минералов характерны изоморфные замещения ионов Si^{4+} на трехвалентные катионы Al^{3+} и Fe^{3+} в тетраэдрическом слое, а также Al^{3+} — на двухвалентные Mg^{2+} и Fe^{2+} в октаэдрическом. Они приводят к дефектам в кристаллической структуре и появлению избыточного отрицательного заряда на поверхностях нанопластин. Его величина варьируется в зависимости от типа и степени замещения. Заряд компенсируется в зазоре между нанопластинами обменными катионами щелочных и щелочноземельных металлов, в качестве которых обычно выступают Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} [50]. Поверхностный заряд пластин глин обычно оценивают емкостью катионного обмена. Она равна количеству обменных катионов, которые способны абсорбировать при

определенных условиях. Емкость катионного обмена глин различных групп представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристики различных глин [50].

| Глина | Емкость катионного обмена, мг-экв/100г | Средняя площадь уд. поверхности, м ² /г |
|-------------------------|--|--|
| Каолин | 3–15 | 10 |
| Na, Са-монтмориллонит | 60–150 | 30 |
| Na-гекторит | 70–115 | 65 |
| Палигорскит | 15–30 | 190 |
| Лапонит (синтетический) | 45–80 | 360 |
| Сепиолит | 5–15 | 380 |

1.2.2 Сапонит

1.2.2.1 Источники

СП (от лат. «sapo» — мыло) впервые был описан Сванбергом (Svanberg) в 1842 году [57]. Он присутствует в осадочных, вулканогенных, метаморфических горных породах, а также встречается в почвах. Его месторождения находятся практически на всех континентах. Одним из самых больших является Варваровское на Украине.

Природные СП обладают низкой и неконтролируемой площадью удельной поверхности, присутствием большого количества примесей и непостоянным химическим составом. Синтетические СП, имеющие определенный состав, характеризуются воспроизводимыми свойствами. Большинство методов их синтеза, самым распространенным из которых является гидротермальный, достаточно дорогостоящи и трудозатратны [58].

1.2.2.2 Состав

СП относится к смектитам. Его состав можно представить в общем виде как $Mg_3(Al_{0,33}Na_{0,33}Si_{3,67})O_{10}(OH)_2(H_2O)_x$ [56]. По структуре СП очень близок к монтмориллониту (рисунок 1.8). Каждая его нанопластина включает два кремниевых тетраэдрических слоя, между которыми заключен октаэдрический слой с атомами алюминия. Взаимодействия между нанопластинами в пакете

слабые. Значительные количества воды могут проникнуть в зазор между ними в результате гидратации. При этом происходит значительное увеличение межплоскостного расстояния и расслоение пакетов глины на индивидуальные пластины [50, 59]. Изображение наноразмерной частицы синтетического СП [60], сделанное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, представлено на рисунке 1.9а. Такие наночастицы исследовались в диссертационной работе. Внешние поверхности нанопластин СП несут отрицательные заряды. Они компенсируются ионами натрия или магния [54, 57]. Грани, как показано схематично на рисунке 1.9б, заряжены положительно.

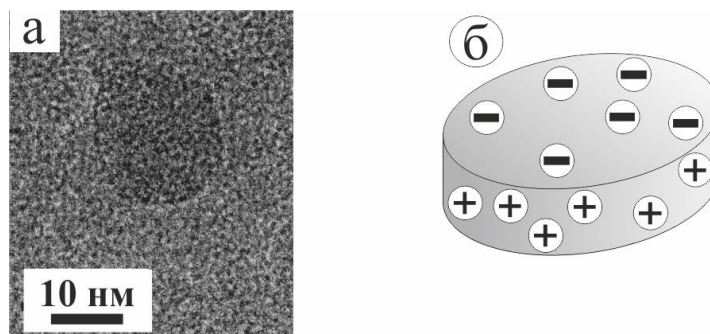


Рисунок 1.9 – ПЭМ изображение (а) и схематический рисунок (б) наночастицы СП.

1.2.2.3 Применение

Дисперсия СП в воде имеет высокую устойчивость, что объясняется электростатическими отталкиваниями между нанопластинами. Она характеризуется псевдопластичным характером течения и наличием тиксотропии. Это определяет их широкое применение в нефтедобывающей промышленности в составах буровых растворов, лакокрасочных материалов и косметики. СП используется в качестве подкислителей или мелиорантов почв в сельском хозяйстве для увеличения плодородия. На основе СП разработаны сорбенты солей тяжелых металлов и радионуклидов. Глина используется в медицине в составах энтеросорбентов и доставщиков лекарственных препаратов. Основные сферы применения СП отмечены в следующих обзорах [50, 59].

1.2.3 Сепиолит

1.2.3.1 Общая характеристика

Название было предложено Глокером (Glocker) в начале 19 века [61]. СЕП относится к «специальным глинам» благодаря сорбционным и каталитическим свойствам. Более 90 % этой глины добывается на Миоценовых залежах в Испании. Добыча по данным американского агентства USGS составила 567000 тонн в 2012 году [62]. Другие крупные месторождения СЕП найдены на территории штата Невада в США, в Турции, Китае и некоторых африканских странах: Кении, Тунисе, Марокко, Южной Африке [63, 64]. Синтетический СЕП практически не производится.

1.2.3.2 Структура

СЕП относится к группе смектитов. Его состав в общем виде можно представить формулой $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_x$ [65]. Структурной единицей являются узкие вытянутые нанопластины, составленные из тетраэдрических и октаэдрических слоев в соотношении 2 к 1 (рисунок 1.10а) [65]. Нанопластины соединены через общие атомы кислорода на внешней поверхности тетраэдрического слоя таким образом, что между ними имеются зазоры прямоугольной формы, называемые «каналами» или «туннелями». Среднее значение площади поперечного сечения «туннеля» равно $0,4 \times 1,1 \text{ нм}^2$ [61]. Такая структура имеет вид фибриллы, что хорошо видно на ПЭМ изображении на рисунке 1.10б. Длина отдельных фибрилл может варьировать от 1 до 10 мкм, а ширина — от 10 до 30 нм [51].

СЕП характеризуется большой площадью удельной поверхности по сравнению с другими видами глин благодаря большому числу «каналов». Основным недостатком считается низкая плотность поверхностного заряда фибрилл. Она обусловлена малой степенью изоморфных замещений в структуре глины. Средняя площадь удельной поверхности и емкость катионного обмена СЕП и глин различных групп указаны в таблице 1.3.

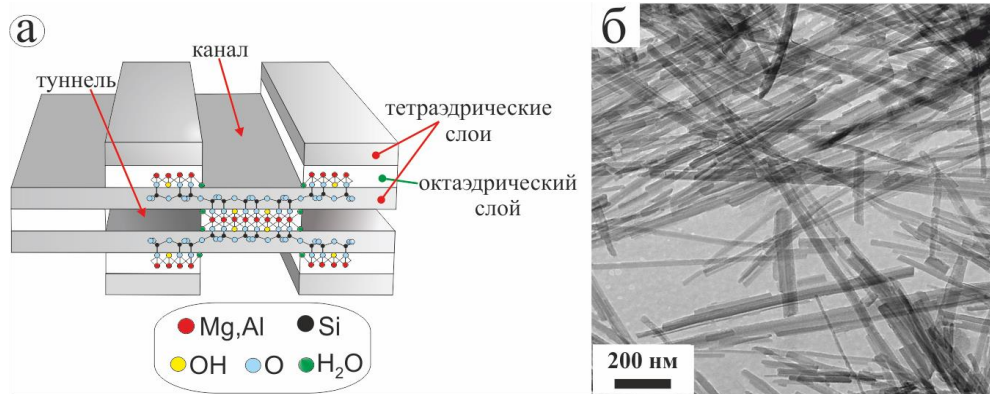


Рисунок 1.10 – Схематичный рисунок структуры СЭП (а) и ПЭМ изображение дисперсии частиц СЭП (б), исследованных в работе [65].

1.2.3.3 Применение

Материалы на основе СЭП были известны человечеству еще несколько веков назад. Примером их прочности и долговечности служит хорошо сохранившаяся голубая краска на рисунках, сделанных народами Майя [63].

Современные области использования СЭП, перечисленные в [59, 63], определяются его высокоразвитой поверхностью. Он находит применение в качестве промышленных сорбентов для очистки сточных вод от токсичных веществ. Включается в состав строительных композитных материалов для повышения механической прочности и огнеупорности. Он входит в состав буровых растворов для нефтедобывающей промышленности, а также красок, шпаклевок и смазочных материалов. СЭП используется в сельском хозяйстве в качестве добавки к удобрениям или защитного покрытия для семян. Он зарегистрирован Европейским Союзом в качестве технологической добавки «Е-562» для кормовых смесей домашних животных.

1.3 БИОНАНОКОМПОЗИТЫ

1.3.1 Общая характеристика

Композитами называют материалы, состоящие из полимера и неорганического наполнителя [15, 66]. Введение последнего преследует цель улучшения свойств полимерных материалов, в первую очередь механических, и просто уменьшения стоимости. В качестве наполнителя традиционно используют микроразмерные частицы различных неорганических материалов. Их стали

вводить практически сразу после начала производства синтетических полимеров. С 90-х годов прошлого столетия в качестве наполнителя началось использование наночастиц, по крайней мере один из размеров которых находится в диапазоне 1–100 нм. Такие материалы выделяют в отдельную группу, поскольку наночастицы по свойствам значительным образом отличаются от микроразмерных наполнителей. Их систематические исследования начались в 1993 году, когда исследователи из компании «Toyota» показали, что добавление наночастиц глины монтмориллонита приводит к значительному увеличению механической прочности нейлона [67–70]. При этом наблюдалось снижение горючести и проницаемости для газов. Интерес вызвало то, что воздействие наночастиц проявлялось в концентрации нескольких процентов, в то время как микроразмерные наполнители вводились в десятках процентов. Многочисленные работы подтвердили результаты японских исследователей, что отражено, например, в следующих обзорах [71–76].

Согласно классификации, предложенной в [15], учитывающей также природу полимера, к композитам относятся смеси микрочастиц с синтетическими полимерами, а к биокомпозитам — с биополимерами. Если в качестве наполнителя взяты наночастицы, то смеси с синтетическими полимерами называются нанокомпозитами, а с биополимерами — бионанокомпозитами. В настоящее время последним уделяется повышенное внимание, так как синтетические полимеры имеют ряд существенных недостатков. У большинства из них отсутствуют биосовместимость и биоразлагаемость [77]. Их переработка может приводить к выделению токсичных веществ. Сырьем для синтеза синтетических полимеров служит нефть, газ и уголь. Они относятся к невозобновляемым ископаемым ресурсам, которые близки к истощению [15].

Биополимеры рассматриваются в качестве замены синтетическим полимерам. Они получают из возобновляемых источников. Их отличительными достоинствами являются хорошая биосовместимость, биоразлагаемость и отсутствие токсичности [78]. К числу недостатков относят недостаточную механическую прочность, низкие влаго- и газопроницаемость, отсутствие в

большинстве случаев термопластичности. Свойства в значительной мере удается улучшить при введении наночастиц, что отмечается в большинстве обзоров [15, 79–82]. Это обусловило большой интерес к бионаноккомпозитам. Композитные материалы ХТ с наноразмерными частицами находятся в их числе. Их формируют с глинами, оксидами металлов, кремнеземами, аллотропами углерода — графитом, графеном, углеродными нанотрубками [15, 75, 79, 82]. Наибольшее распространение получили глины. Они относятся к дешевым и доступным природным материалам, составленным из наночастиц разной геометрии [75].

Глины в природе находятся в виде плоских микроразмерных агрегатов — тактоидов (рисунок 1.7). При диспергировании в водных растворах (био)полимеров или в (био)полимерной матрице они могут оставаться неизменными или распадаться на составляющие их наночастицы, что приводит к образованию различных по структуре и свойствам систем. Композитные материалы подробно охарактеризованы с монтмориллонитом [15, 75, 79–82]. Три типа структур, которые могут формироваться при смешении, схематично показаны на рисунке 1.11.

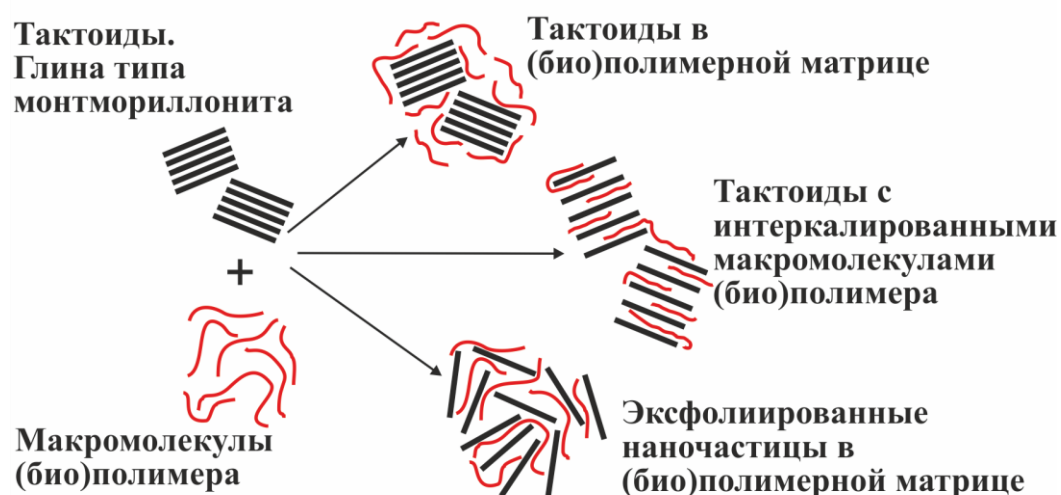


Рисунок 1.11 – Варианты структур, образующихся при смешении глины с (био)полимером. Рисунок построен по данным работы [75].

1) Тактоиды в (био)полимерной матрице. Диспергирование тактоидов на отдельные наночастицы не происходит. Они распределяются среди макромолекул. Такие структуры формируются в случае композитов и биокompозитов.

2) Интеркаляция. Макромолекулы (био)полимера проникают между наночастицами, раздвигая их и увеличивая расстояние между ними. Диспергирование до наночастиц не происходит. В результате интеркаляции формируется гибридная структура, состоящая из тактоидов в (био)полимерной матрице с частью макромолекул, внедрившихся между наночастицами.

3) Эксфолиация (расслоение). Тактоиды распадаются на составляющие их наноразмерные частицы. При этом достигается наиболее эффективное диспергирование глины в (био)полимерной матрице. Воздействие наночастиц на ее свойства проявляется в концентрации 3–5 мас. %. Этот вариант смесей наполнителя с (био)полимерами отвечает (био)нанокомпозитам.

Воздействие наночастиц на свойства (био)нанокомпозитов зависит от их формы и размеров. Это объясняется тем, что они контактируют с (био)полимером поверхностью, площадь которой резко возрастает при уменьшении частиц. Соответственно, усиливаются взаимодействия с полимерной матрицей, что объясняет высокую эффективность наноразмерных частиц по сравнению с микроразмерными наполнителями и их воздействие в концентрации нескольких процентов [71–76].

Другим важным фактором является форма наночастиц. От нее зависят формирование, структура и свойства (био)нанокомпозитов. Наибольший эффект наблюдается при смешении (био)полимеров с нанофибриллами и нанопластинами. Он определяется соотношением геометрических размеров — длины к толщине для пластин и длины к диаметру для фибрилл, обозначенного далее как a . В качестве иллюстрации служит рисунок 1.12, взятый из работы [83]. На нем схематично изображены модели пленочных (био)нанокомпозитов (рисунок 1.12а) с ориентированными нанофибриллами и нанопластинами, которые были использованы при математическом моделировании. На рисунке 1.12б показан график зависимости нормализованного модуля Юнга от

параметра a . Эффект формы наночастиц начинает проявляться при a , приближающимся по величине к 10. Сферические наночастицы практически не сказываются на механических свойствах. Следует отметить значительные отличия в воздействии нановолокон и нанопластинок. Первые оказываются эффективнее вторых, что следует из более крутой зависимости и выходе кривых на плато при a , равных 100 для волокон и 1000 для пластинок. Другими словами, эффективность первых от вторых различается в 10 раз. Результаты математического моделирования подтверждаются многочисленными экспериментальными данными [71, 74, 76].

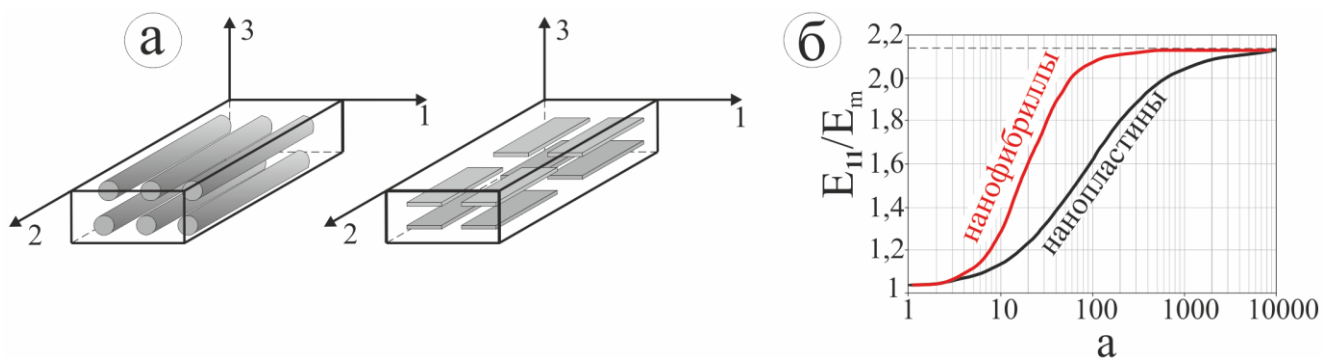


Рисунок 1.12 – (а) Модели (био)нанокompозитов. (б) Зависимости нормализованного модуля Юнга для пленок с нановолокнами и нанопластинами от параметра a . Рисунки и графики построены по данным работы [83].

1.3.2 Методы формирования бионанокompозитов

Материалы в нанотехнологии формируют по одному из двух подходов, получивших названия «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Подход «сверху-вниз» включает дробление макро- и микрочастиц до наноразмерного состояния. Он характеризуется низкой эффективностью, объясняемой высокими энергетическими затратами и загрязнением полученных продуктов материалом устройств, в которых проводится процесс. Подход «снизу-вверх» строится на использовании наноразмерных частиц, выступающих в качестве строительных блоков [84]. В частности, их сочетанием с биополимерами получают бионанокompозиты. Они часто формируются смешением растворов или смешением в расплаве. Кроме того, бионанокompозиты получают минерализацией биополимеров и проведением полимеризации *in situ* в растворе наночастиц.

1) Смешение растворов. Метод получил широкое распространение при формировании бионаноккомпозитов. Это объясняется преимущественной растворимостью биополимеров в воде. Сочетание с наночастицами обычно основывается на электростатических взаимодействиях [15, 79, 81]. Смеси противоположно заряженных полиэлектролитов с наночастицами можно рассматривать с тех же позиций, что и ПЭК. Это отмечалось в разделе 1.1, обоснование дается в работах [40, 41, 85]. Фазовое поведение таких смесей относится к ассоциативному типу (рисунок 1.6б). Область, в которой происходит фазовое расслоение, соответствует стехиометричному или близкому к нему соотношению противоположно заряженных групп в полиэлектролите и наночастицах. Они образуют механически наиболее прочные структуры. Однако такие смеси обычно выпадают в осадок, что ограничивает применение метода, поскольку оказывается весьма затруднительным получение однородных бионаноккомпозитов.

Разновидностью метода смешения растворов можно считать подход, получивший название «слой-за-слоем». Метод применим только для формирования пленок и покрытий. С его помощью невозможно получить объемные материалы, например, гидрогели [86].

2) Смешение в расплаве. Метод осуществим в случае термопластичных биополимеров. Они переводятся в расплавленное состояние, в котором смешиваются с наночастицами в экструдере. Создаваемое давление позволяет достичь гомогенного распределения компонентов [15]. Применение метода ограничено, так как имеется небольшое число термопластичных биополимеров. В их число входят некоторые белки (глобулин, глютен, казеин, желатин), а из числа полисахаридов — крахмал. Хитин и ХТ разлагаются до достижения температуры плавления [82, 87]. Крахмал также не обладает термопластичностью, но его переводят в термопластичное состояние специальной обработкой, смешивая с пластификатором при 90–180 °С [48].

3) Минерализация. Метод основан на применении золь-гель технологии. Он проводится с помощью прекурсоров — неорганических солей, алкоксидов

металлов или кремния. Их добавляют в раствор биополимера, на макромолекулах которого образуется неорганическое покрытие в виде наночастиц или нанокластеров после гидролиза прекурсора и протекания реакций поликонденсации. При большой концентрации формируется неорганическая матрица с включенными макромолекулами биополимера [15, 88]. Метод достаточно широко применяется для иммобилизации, например, ферментов при изготовлении биокатализаторов и биосенсоров. В качестве матрицы часто выступает силикат (кремнезем). Главным недостатком метода является плохая совместимость биополимеров с используемыми прекурсорами силиката [89, 90]. При их гидролизе выделяется спирт, оказывающий денатурирующее действие на белки или вызывающий выпадение полисахаридов в осадок. В работе [91] предложен прекурсор, в котором содержатся остатки этиленгликоля вместо спирта. Замена улучшила совместимость с биополимерами, что позволило получить бионанокompозитные гидрогели минерализацией биополимеров, включая ХТ [91]. Исследование показало, что биомacroмолекулы выступают в качестве темплата, на поверхности которых идет образование наночастиц силиката. В местах их контакта происходит сшивка, что обуславливает формирование трехмерной сетчатой структуры и желирование раствора.

4) Полимеризация *in situ*. Органический мономер добавляется в дисперсию наночастиц, а затем проводится реакция полимеризации. В результате формируется полимерная матрица с включенными наночастицами. Таким методом получают нанокомпозиты. Он непригоден для формирования бионанокомпозитов, так как отсутствуют простые методы синтеза биополимеров [15].

1.3.3 Гидрогели

1.3.3.1 Определение и общая характеристика

Гели (от лат. «gelatus» — замороженный) — это гетерогенные материалы, составленные из трехмерной сетчатой структуры и растворителя. Сетчатая структура может быть сформирована из различных веществ и полимеров, нано- и

микрочастиц, а также их сочетаний [92–94]. Гели, в которых растворителем является вода, называются гидрогелями [92, 95]. Содержание воды в них может достигать 99,9 мас. %, что определяется природой и концентрацией гелеобразующего вещества.

Гидрогели в зависимости от типа взаимодействий, обуславливающих формирование сетчатой структуры, подразделяются на два основных класса: физические и химические. Физические гидрогели достаточно часто формируются за счет электростатических взаимодействий, а также водородных и ван-дер-ваальсовых связей, гидрофобного эффекта. Примерами физических гидрогелей являются ПЭК, получаемые в результате электростатического связывания двух противоположно заряженных полиэлектролитов. Формирование химических гидрогелей обусловлено ковалентными связями. Такие структуры получаются более прочные и устойчивые по сравнению с сетчатыми структурами физических гидрогелей [92, 93, 96, 97].

На рисунке 1.13 изображены два типа сетчатых структур, сформированных из незаряженного полимера и полиэлектролита. Гидрогели, сформированные из незаряженных полимеров (рисунок 1.13а), набухают ограничено только за счет гидратации функциональных групп.

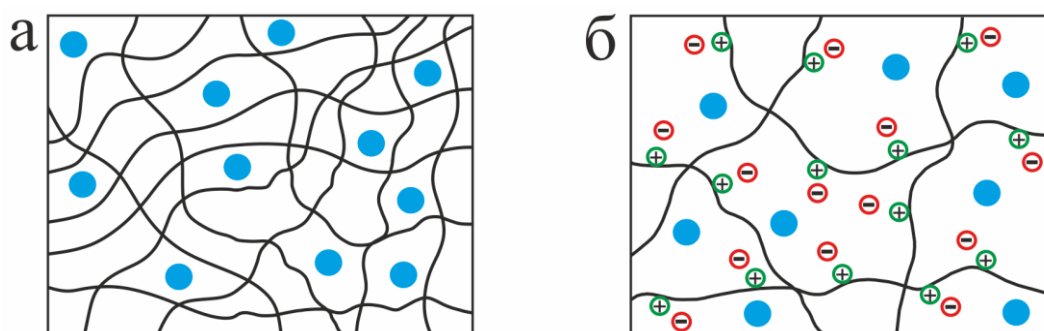


Рисунок 1.13 – Схематические рисунки сетчатых структур гидрогелей на основе незаряженного полимера (а) и полиэлектролита (б). Молекулы воды обозначены голубым цветом, заряженные функциональные группы — зеленым, противоионы — красным. Рисунки взяты из работы [30].

Набухание полиэлектролитных гидрогелей (рисунок 1.13б) происходит за счет трех факторов [30, 94, 96]:

- 1) гидратации функциональных групп;

2) гидратации неорганических противоионов, образовавшихся при диссоциации функциональных групп и абсорбирующих большое количество воды;

3) электростатического отталкивания одноименно заряженных групп.

Набухание порой меняется в сильной степени даже при незначительном изменении рН, ионной силы, добавлении солей многозарядных ионов, которые оказывают влияние на диссоциацию и электростатические взаимодействия. При этом вода может как абсорбироваться, так и выделяться, что приводит к изменению объема гелевой матрицы. На данном свойстве базируется создание материалов, получивших название «умных» («smart») [92, 93, 95]. Одним из широко известных примеров являются гидрогели, образованные слабыми полиэлектролитами. Поскольку их заряджение определяется рН водного раствора, то его изменение меняет диссоциацию функциональных групп, а, соответственно, и количество абсорбированной воды, которое определяет объем материала. Это используется, например, для создания «затворов», построенных на сокращении-расширении гидрогеля при смещении рН.

1.3.3.2 Бионаноккомпозитные гидрогели

Сетчатая структура бионаноккомпозитных гидрогелей образована из биомакромолекул и неорганических наночастиц [15, 79, 92]. Они подразделяются также на физические и химические гелевые системы (параграф 1.3.3.1). Схематичные рисунки структуры гидрогелей, составленных из неорганических нанопластин и макромолекул биополимера, даны на рисунке 1.14, взятом из работы [92]. Физические бионаноккомпозиты образованы биомакромолекулами, связанными с поверхностью наночастиц за счет различных физических взаимодействий. Разные сегменты биомакромолекулы могут быть в контакте с рядом нанопластин, что приводит к формированию физически сшитой сетчатой структуры. В случае химических бионаноккомпозитов биомакромолекулы присоединены ковалентными связями к поверхности наночастиц.

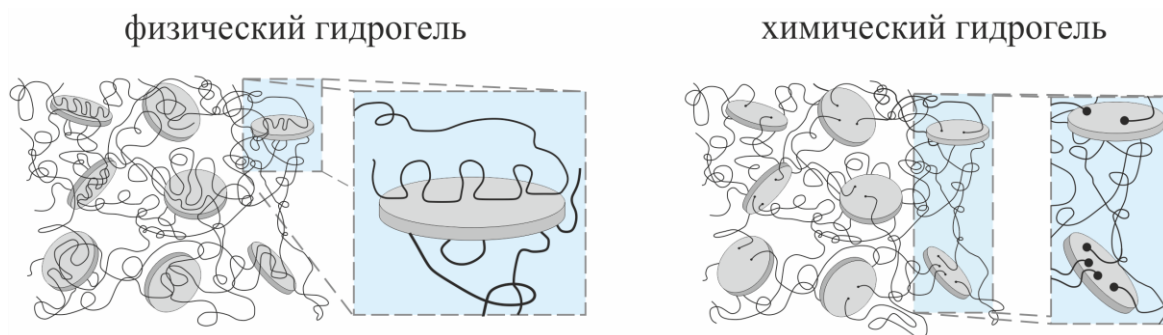


Рисунок 1.14 – Схематичные рисунки структуры физического и химического бионанокompозитных гидрогелей, состоящих из пластинчатых наночастиц и макромолекул биополимера. Точками показаны места ковалентных сшивок. Рисунки взяты из работы [92].

Формирование гибридной сетчатой структуры бионанокompозитов из неорганических наночастиц и биомacroмолекул обычно приводит к улучшению механических свойств, уменьшению газопроницаемости и увеличению термостойкости по сравнению с исходными гидрогелями биополимеров. Такие системы по ряду характеристик могут приближаться к гидрогелям на основе синтетических полимеров [4, 92, 98].

1.3.4 Бионанокompозитные гидрогели хитозана

Анализ многочисленных публикаций по бионанокompозитным гидрогелям ХТ показал, что их пытаются получить главным образом смешением растворов и в редких случаях — минерализацией, которые рассмотрены в разделе 1.3.2. Однако гомогенные материалы практически не удается сформировать по причине ассоциативного типа фазового поведения (раздел 1.1.7).

Оригинальным методом, применимым только для ХТ, является желирование с помощью глицерин-2-фосфата [99]. Его добавление при комнатной температуре не приводит к гелеобразованию или выпадению осадка. Гидрогель получается только при нагреве до температуры человеческого тела ($\sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$). Исследования показали [99], что сетчатая структура сформирована из макромолекул незаряженного, а соответственно нерастворимого ХТ. Депротонирование аминогруппы происходит в результате перехода протона на фосфатную группу глицерин-2-фосфата. Это наблюдается только при нагреве. Метод представляет

большой интерес для создания гомогенных бионанокompозитов, которые желируются *in situ* непосредственно в живом организме.

В диссертационной работе предложен метод формирования гомогенных бионанокompозитных гидрогелей ХТ, базирующийся на новом принципе. В качестве исходной смеси берется раствор, включающий дисперсии наночастиц и микрочастиц ХТ в незаряженном состоянии. Медленное зарядание макромолекул полисахарида *in situ* сопровождается локальными взаимодействиями с соседними противоположно заряженными наночастицами. При таком проведении процесса получается гомогенный гидрогель [60]. Метод подробно рассматривается в экспериментальной части работы.

1.3.5 Бионанокompозитные пленки хитозана

Бионанокompозиты ХТ в виде пленок формируют из исходного раствора, который в большинстве случаев готовят смешением растворов полисахарида и наночастиц. Особенности их приготовления рассмотрены в параграфе 2.2. Пленки получают при удалении растворителя, что делается разными методами. Они показаны схематично на рисунке 1.15 в соответствии с работами [15,79,86,97].

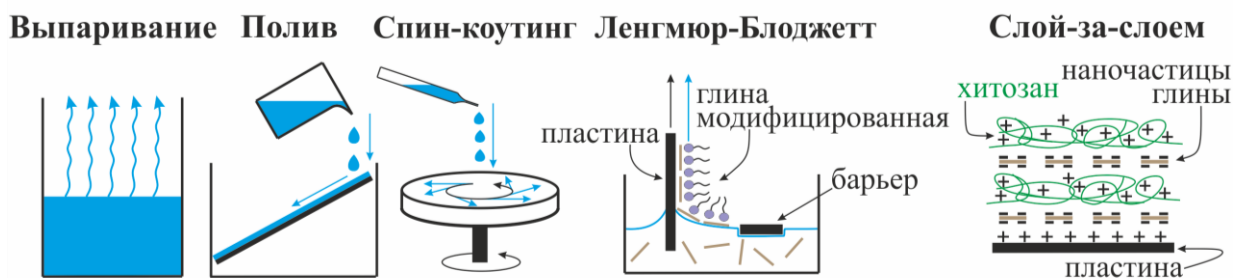


Рисунок 1.15 – Схематичные рисунки методов формирования бионанокompозитных пленок ХТ.

1) *Выпаривание*. Наиболее простой и распространенный метод. Раствор обоих компонентов часто наливается в чашку Петри и оставляется либо при комнатной, либо при повышенной температуре в термостате до полного удаления растворителя.

2) *Полив*. Небольшое количество раствора ХТ и наночастиц наносится на подложку слой за слоем, каждый из которых вначале высушивается до нанесения

следующего. При этом подложка может обдуваться горячим воздухом для ускорения процесса. Метод часто применяется для формирования покрытий.

3) *Спин-коутинг*. Он сходен с предыдущим методом. Отличие заключается во вращении подложки. Поэтому капля нанесенного раствора равномерно растекается по всей поверхности за счет центробежных сил, формируя достаточно однородную по толщине пленку.

4) *Слой-за-слоем*. Слои противоположно заряженных ХТ и наночастиц наносятся поочередно друг за другом. В результате самоорганизации, регулируемой электростатическими взаимодействиями, формируются пленки из чередующихся слоев макромолекулярной толщины. Разновидностью метода является метод *Ленгмюра-Блоджетт*. В его случае монослой, сформированный на поверхности раствора, переносится на подложку при ее вытягивании из раствора. Достоинством метода является формирование пленок и покрытий со строго определенной структурой, составленной из чередующихся слоев ХТ и наночастиц.

Новый метод, предложенный в диссертационной работе, не попадает под классификацию, приведенную выше. Взаимодействия ХТ с наноразмерными частицами, как и в случае бионанокompозитных гидрогелей, регулируются постепенным зарядением полисахарида. При этом оно проходит параллельно, но несколько быстрее, чем испаряется растворитель. При таком способе, описанным впервые в работе [100], пленка формируется в режиме самоорганизации с образованием структуры типа «кирпичной кладки». Метод и свойства полученных пленок подробно рассматриваются в главах 2 и 3.

Пленки, включающие неорганические наночастицы, чаще всего получают жесткие и хрупкие. Для увеличения эластичности добавляется пластификатор. Для этой цели часто используют глицерин, пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, сорбит [82,101].

Свойства пленок ХТ так же, как и в случае гидрогелей, существенно изменяются при добавлении к ним наночастиц (рисунок 1.16). Они характеризуются более высокой механической прочностью, пониженной

газопроницаемостью, улучшенной огнестойкостью, что имеет важное практическое значение [102-105].

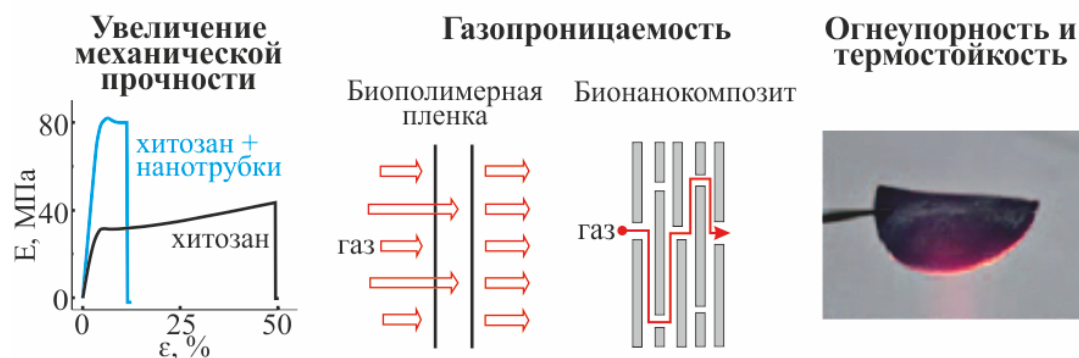


Рисунок 1.16 – Схематичные рисунки, характеризующие изменение свойств пленок ХТ с введением наноразмерных частиц. Рисунки и графики построены по данным работ [102-105].

1.3.6 Применение бионаноккомпозитов

Сочетание ХТ с наночастицами позволяет объединить в себе свойства обоих компонентов. Это в значительной степени расширяет области их применения, которые отмечены в следующих работах [15, 67, 79–82]. В частности, использование в биомедицине в качестве имплантатов, раневых покрытий, сорбентов раневого экссудата и доставщиков лекарств основывается на мукоадгезивных и сорбционных свойствах, а также биологической активности полисахарида: антисептической, ранозаживляющей и иммуностимулирующей. Наночастицы обеспечивают увеличение механической прочности, а также высокую сорбционную емкость к ионам металлов и различным органическим веществам. Сочетание этих же свойств позволяет применять бионаноккомпозиты в пищевой промышленности, косметике и сельском хозяйстве. Гидрогели ХТ с наночастицами представляют интерес сами по себе, так как полисахарид их не формирует. Считается, что пленки имеют хорошие перспективы использования в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов вместо синтетических полимеров, поскольку наряду с отсутствием токсичности являются биоразлагаемыми. Бионаноккомпозиты ХТ с наночастицами могут применяться также в качестве эффективных сорбентов и разделительных мембран. Высокая сорбционная емкость позволяет дополнительно вводить антиоксиданты,

антибактериальные препараты, витамины, красители, что придает новые функциональные свойства и расширяет области их применения.

1.4 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Проведенное рассмотрение литературы по бионаноккомпозитам ХТ выявило большой интерес к ним. Он объясняется уникальными свойствами полисахарида, из числа которых практически важными являются положительный заряд макромолекул, поскольку катионных полисахаридов в природе больше нет, и биологическая активность – ранозаживляющая и антимикробная. Однако ХТ по механическим свойствам уступает синтетическим полимерам. Для увеличения прочности материалов он смешивается с анионными наночастицами. Получаемые бионаноккомпозиты характеризуются существенно улучшенными свойствами не только механическими, но термическими и газопроницаемостью.

Большинство методов, применяемых для их формирования, включает смешение растворов. При этом ХТ вступает в быстрые электростатические взаимодействия с противоположно заряженными наночастицами, что приводит к выпадению в осадок образующегося ассоциата. Осаждение не позволяет получить однородные по составу бионаноккомпозиты и, соответственно, реализовать в полной мере возможности методов их формирования. Поэтому насущной задачей является создание такого подхода, который бы исключил формирование гетерогенного осадка. Ее решение было поставлено в качестве основной цели в настоящей диссертационной работе.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 МАТЕРИАЛЫ

Высокомолекулярный ХТ с СД ~ 85 %, молекулярной массой ~ 400 кДа и среднемолекулярный ХТ с СД 75–85 %, молекулярной массой ~ 200 кДа приобретены в компании «Aldrich» (США). Их них выделяли мелкодисперсную фракцию со средним размером 350 мкм, полученную отделением более крупных и менее мелких частиц просеиванием исходных порошков через два сита.

D-глюконо- δ -лактон (ГЛ) получен из компании «Merck» (Германия), азид натрия — «Fluka» (Германия), ацетон — «Компонент-Реактив» (Россия). Синтетический СП марки SKS-20 состава $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Mg}_3)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_{2x}\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x$, где М — ионы Na^+ или K^+ , приобретен в компании «Clariant» (Германия). СЕП из района Юнклильос (Тоledo, Испания) получен от компании «Tolsa S. A.» (Испания). Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки CM-95 (чистота 95 %) приобретены в компании «Il Jin Nanotech» (Республика Корея). Полистирольный латекс с поверхностными -COOH группами предоставлен лабораторией синтеза полипептидов и полимерных микросфер ИВС РАН (Санкт-Петербург). Азотная кислота, метанол, этанол и ксантан (КС), выделенный из *Xanthomonas campestris*, приобретены в компании «Aldrich». Глицерин имел квалификацию «ч. д. а.». Растворы ХТ и дисперсий наночастиц готовили в деионизованной воде с добавкой $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л азида натрия для предотвращения развития микроорганизмов. Пленки для микробиологических исследований формировали без добавления азида.

2.2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

2.2.1 Формирование дисперсий наночастиц

Навеска СП в деионизованной воде перемешивалась на магнитной мешалке. Наночастицы легко диспергировались в объеме с образованием оптически прозрачных растворов.

Дисперсия СЕП готовилась в несколько стадий. Навеска глины диспергировалась в деионизованной воде на ультразвуковой ванне 40 минут и

оставлялась на ночь. На следующий день она дважды интенсивно обрабатывалась с помощью ультразвукового диспергатора Sonopuls HD-2070 компании «Bandelin» (Германия). Время обработки составляло 15 минут в режиме 30 % от максимальной мощности.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) были окислены гидротермально в одну стадию. Навеска 200 мг заливалась 200 мл 2 % азотной кислоты и помещалась в автоклав. Обработка проводилась при 180 °С в течение 12 часов. Окисленные МУНТ выделялись на центрифуге «Supra 30K» на скорости 2000 оборотов в минуту при температуре 20 °С. Они последовательно отмывались водой, метанолом, ацетоном, а затем высушивались при температуре 40 °С. Диспергирование МУНТ в деионизованной воде осуществлялось обработкой на ультразвуковой бане и перемешиванием на магнитной мешалке. ПЭМ изображения приведены на рисунке 2.1.

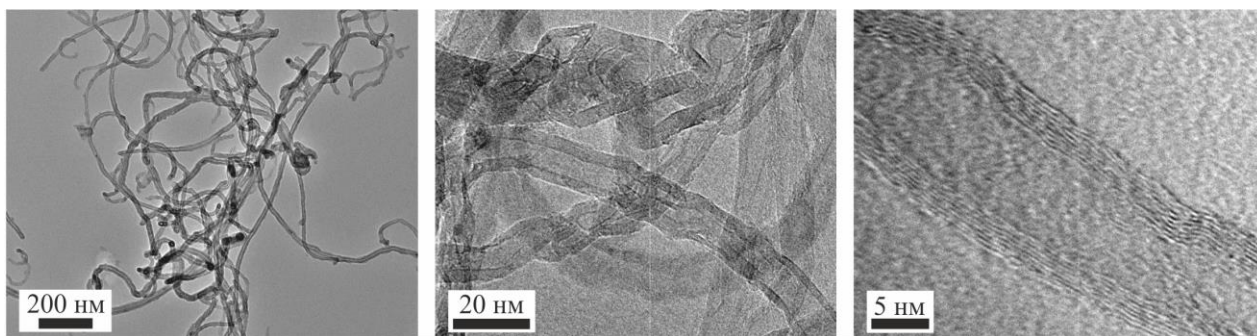


Рисунок 2.1 – ПЭМ изображения многослойных МУНТ, окисленных гидротермальным методом.

2.2.2 Формирование гидрогелей

Навески мелкодисперсного ХТ, а затем ГЛ добавлялись в раствор дисперсии наночастиц при интенсивном перемешивании, добиваясь их равномерного распределения. Перемешивание осуществлялось периодически до прекращения осаждения микрочастиц, что происходило с возрастанием вязкости. Гель образовывался через 5–10 часов после смешения компонентов. Время зависело от состава смеси. Гидрогели перед проведением измерений выдерживались 7 дней при комнатной температуре для установления равновесия.

2.2.3 Формирование аэрогелей

Аэрогели получены в сверхкритических условиях из предварительно приготовленных гидрогелей в несколько стадий. На первой проводилась замена растворителя. Гидрогель последовательно помещался на 30 минут в 40, 60, 80, а затем 96 % водный раствор этилового спирта, который был замещен на ацетон. На заключительной стадии образцы помещались в камеру Critical Point Dryer GRE-030 компании «BALTEC» (Великобритания), в которой ацетон жидкий вначале замещался на диоксид углерода, а затем он удалялся при сверхкритических условиях (температура 37 °С и давление 50 атм).

2.2.4 Формирование пленок

Исходный раствор готовился как в случае гидрогелей (раздел 2.2.2) за исключением добавки глицерина. Когда вязкость повышалась настолько, что осаждение микрочастиц ХТ практически останавливалось, смесь переливалась в тефлоновую форму. Она закрывалась пленкой Parafilm, в которой делалось небольшое количество отверстий для исключения быстрого испарения воды. Формы с раствором помещались в сушильный шкаф с температурой 40 °С. Они выдерживались в нем до установления постоянного веса, что занимало до 7 дней. Для обозначения пленок, исследованных в работе, приняты сокращенные обозначения. Например, 0,5ХТ-1,75СП обозначает состав исходного раствора с 0,5 мас. % ХТ и 1,75 мас. % СП.

2.2.5 Подготовка пленок для механических испытаний

Прямоугольные образцы шириной 5 мм и длиной 25 мм с уширением на концах вырезались из сформированных пленок. Уширения служили для закрепления в зажимах.

2.2.6 Подготовка образцов для сканирующей электронной микроскопии

Образцы, с поверхности которых предварительно удалялся верхний слой, закреплялись на медном обзорном столике, покрытом электропроводящим

скотчем. На подготовленную таким образом поверхность напылялся нанометровый слой платины с небольшим содержанием золота.

2.2.7 Подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии

Образец растирался в ступке и переносился в этиловый спирт. Дисперсия после перемешивания обрабатывалась в ультразвуковой ванне. Капля полученного раствора наносилась на медную сетку марки 3320С компании «SPI» (США), покрытую пленкой полимера формвара.

2.3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.3.1 Реология

2.3.1.1 Основные понятия и законы реологии

Реологические измерения основаны на деформации тела под действием внешнего напряжения сдвига τ , которое прикладывается по касательной к его верхней поверхности, а нижняя закреплена на неподвижной плоскости. В качестве иллюстрации служит рисунок 2.3. При воздействии верхний слой смещается на расстояние Δl . Деформация сдвига (γ) для тела толщиной l_0 выражается следующим уравнением:

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (2.1)$$

Деформация сдвига за время t называется скоростью сдвига и представляется в виде:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}. \quad (2.2)$$

Основные реологические понятия и законы выводятся из рассмотрения деформации идеальных тел - твердого и жидкого.

Идеально твердое или упругое тело. Его деформация при воздействии напряжения сдвига описывают законом Гука в виде:

$$\tau = G\gamma, \quad (2.3)$$

где G — модуль сдвига. Он характеризует упругое сопротивление образца деформации. Идеально твердые тела после прекращения действия внешней силы

полностью восстанавливают свою первоначальную форму. Энергия, затраченная при этом, не рассеивается.

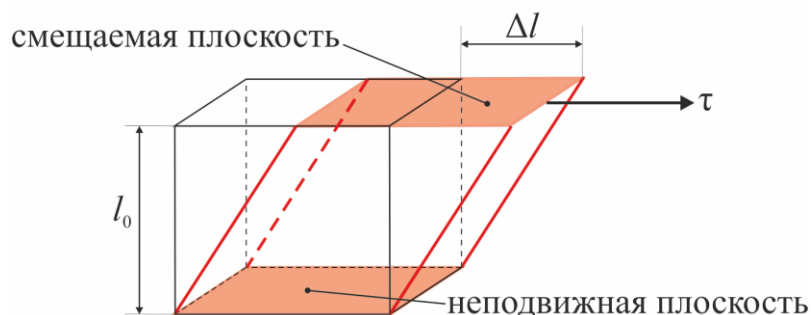


Рисунок 2.3 – Схематический рисунок деформации твердого тела под воздействием сдвигового напряжения (τ).

Идеальная жидкость или идеально вязкое тело. При наложении напряжения сдвига происходит необратимая деформация, представляющая собой течение. Затраченная энергия рассеивается, переходя в теплоту. Она не может быть возвращена при снятии напряжения. Реологическое поведение идеальной жидкости при сдвиговой деформации описывается законом Ньютона, который выражается уравнением:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (2.4)$$

где η — сдвиговая или ньютоновская вязкость. Она трактуется как свойство жидкости оказывать сопротивление деформации. Жидкости, вязкость которых в соответствии с уравнением 2.4 не зависит от отношения напряжения к скорости сдвига, называются ньютоновскими. Графически их реологическое поведение в координатах τ - $f(\dot{\gamma})$ представляется в виде прямой линии с наклоном α , исходящей из начала координат (кривая 1, рисунок 2.4а).

Жидкости, вязкость которых изменяется при варьировании скорости и напряжения сдвига, называются неньютоновскими. К ним относят:

1) Псевдопластичные жидкости. Вязкость снижается при увеличении скорости сдвига (кривые 2, рисунок 2.4). Такие жидкости ведут себя подобно ньютоновским жидкостям при очень низких скоростях сдвига.

2) Дилатантные жидкости. Вязкость возрастает по мере роста скорости сдвига (кривые 3, рисунок 2.4).

3) Бингамовские жидкости. Они ведут себя подобно твердым телам до достижения напряжения τ_y , называемого пределом текучести (кривые 4, рисунок 2.4). В этой области наблюдается упругая деформация, а течение начинается после перехода через предел текучести, т. е. при $\tau > \tau_y$.

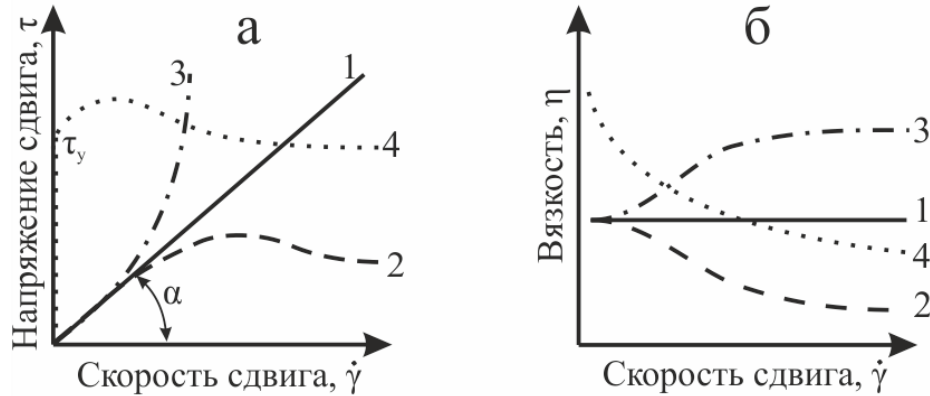


Рисунок 2.4 – Кривые течения (а) и вязкости (б) ньютоновской (1), псевдопластичной (2), дилатантной (3) и бингамовской (4) жидкостей [106].

Реологическое поведение идеальных жидких и твердых тел можно представить в виде механических моделей. Идеальная жидкость описывается поршнем, погруженным в цилиндр с жидкостью (рисунок 2.5а). Сила, действующая на поршень, и скорость его перемещения зависят от вязкости жидкости. Идеально твердое тело принято представлять в виде металлической пружины (рисунок 2.5б). Напряжение и деформация в такой модели находятся в линейной зависимости.

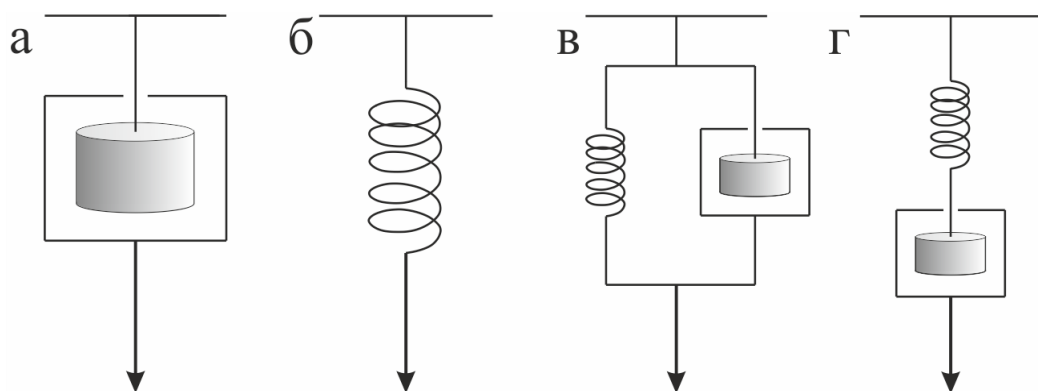


Рисунок 2.5 – Модели идеальных жидкости (а) и твердого тела (б) представленных в виде демпфера в жидкости (модель Ньютона) и пружины (модель Гука), соответственно, а также вязкоупругих твердого (в) (модель Кельвина-Фогта) и жидкого тел (г) (модель Максвелла), представленных различными комбинациями (а) и (б) [106].

Реологическое поведение большинства реальных материалов не описывается законами Ньютона и Гука. Они занимают промежуточное положение между идеальными жидкостью и твердым телом. Такие материалы называются вязкоупругими, так как проявляют как вязкие, так и упругие свойства. Их поведение описывается с помощью комбинаций моделей идеальных тел. Например, вязкоупругое твердое представляют параллельно соединенными поршнем и пружиной (модель Кельвина-Фогта (рисунок 2.5в), вязкоупругую жидкость — моделью Максвелла, в которой пружина и поршень соединены последовательно (рисунок 2.5г). Последняя применима также для описания реологического поведения растворов дисперсий и полимеров [107, 108].

При наложении напряжения в модели Максвелла вначале деформируется упругий элемент, а затем начинается вязкое течение. После снятия напряжения происходит частичное возвращение системы к исходному состоянию, а часть энергии рассеивается. Напряжения в обоих элементах модели одинаковы, а значения деформации различаются:

$$\tau = \tau_{\text{пруж.}} = \tau_{\text{порш.}}, \quad (2.5)$$

$$\gamma = \gamma_{\text{пруж.}} + \gamma_{\text{порш.}}, \quad (2.6)$$

где $\tau_{\text{пруж.}}$ и $\tau_{\text{порш.}}$ — напряжения, воздействующие на пружину и поршень соответственно, а $\gamma_{\text{пруж.}}$ и $\gamma_{\text{порш.}}$ — деформации соответствующих элементов.

Производная уравнения 2.6 по времени имеет следующий вид:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_{\text{пруж.}}}{dt} + \frac{d\gamma_{\text{порш.}}}{dt}. \quad (2.7)$$

С учетом уравнений 2.2 и 2.4, получается математическое выражение для модели Максвелла:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} t. \quad (2.8)$$

Первое слагаемое характеризует упругость материала, а второе — вязкость.

2.3.1.2 Реологические измерения

Измерения проводили на ротационном реометре Rotovisco RT-20 компании «Haake» (Германия) и Haake Mars III — «Thermo scientific» (Германия). Крутящий момент в первом случае варьировал в диапазоне 8×10^{-5} – 10^{-1} Н·м, частота колебаний — 0,001–40 Гц, во втором — от 5×10^{-8} до 0,2 Н·м и в диапазоне частот 10^{-5} –100 Гц. Нормальная составляющая силы в случае Rotovisco RT-20 не контролировалась, а в Haake Mars III определялась с точностью до 0,001 Н. В обоих приборах использовались два вида ячеек: плоскость-плоскость и конус-плоскость. Диаметр плоскости составлял 35 мм. Параметры конуса: угол 2° и диаметр 35 мм. Деформация материала в обоих реометрах осуществлялась по принципу Серле: нижняя часть ячейки реометра во время работы оставалась неподвижной, а верхние конус или плоскость вращались.

Реологические исследования проводили в трех режимах: осцилляций, ползучести (крипа) и восстановления, а также определения предельного напряжения сдвига, вызывающего разрушение материала.

1) Режим осцилляций. Напряжение сдвига прикладывалось в режиме малоамплитудных синусоидальных гармонических осцилляций. Результатом измерений являлась зависимость напряжения или деформации от угловой скорости или частоты. Деформация элементов в моделях Гука и Ньютона различаются. В первом случае она совпадает по фазе с приложенным напряжением, а во втором угол сдвига фаз между ними составляет 90° . Если он находится в диапазоне от 0° до 90° , такое тело включает оба элемента и называется вязкоупругим.

Анализ данных, измеренных в режиме осцилляций, проводится с использованием комплексных чисел. Комплексный модуль (G^*), представляющий общее сопротивление образца приложенной деформации, выражается следующим образом:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G' + iG'', \quad (2.9)$$

где τ^* и γ^* — комплексные напряжение и деформация, соответственно, G' — модуль упругости или накопления, относящийся к действительной части G^* и указывающий на то, что энергия напряжения была временно запасена в ходе измерения, а iG'' является мнимой составляющей, где i — оператор, равный $\sqrt{-1}$, а G'' называется модулем вязкости или потерь, указывающий на диссипацию энергии вследствие течения образца.

Величины G' и G'' можно представить следующим образом:

$$G' = G^* \cdot \cos \delta, \quad (2.10)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta, \quad (2.11)$$

где δ — угол сдвига фаз. Реологические параметры вязкоупругого тела Максвелла, полученные в режиме динамических осцилляций, описываются соотношениями:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2}, \quad (2.12)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^2}, \quad (2.13)$$

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\lambda)^2}}, \quad (2.14)$$

где λ — максимальное время релаксации, G_0 — модуль плато, ω — угловая частота, равная $2\pi f$, $|\eta^*|$ — комплексная вязкость, отражающая общее сопротивление динамическому сдвигу, η_0 — статическая вязкость. Комплексная вязкость $|\eta^*|$ численно равна вязкости, измеренной методом капиллярной вискозиметрии. Она не раскладывается на мнимую и действительную составляющие при анализе реологических данных.

В соответствии с уравнениями 2.12–2.14 строятся графики частотных зависимостей обоих модулей и комплексной вязкости. Они показаны на рисунке 3.4б для дисперсии СП в воде. Характерные области на графике определяются произведением $\omega\lambda$. При $\omega\lambda < 1$ комплексная вязкость не зависит от частоты осцилляций, кривая модуля накопления проходит ниже кривой модуля потерь. По реологическому поведению вязкоупругие материалы в области низких частот можно отнести к жидкостям. В точке $\omega\lambda = 1$ кривые G' и G'' пересекаются,

т. е. $G' = G'' = G_0/2$ в соответствии с уравнениями 2.12 и 2.13. В области $\omega\lambda > 1$ модуль накопления по величине становится больше модуля потерь, и G' практически не зависит от ω , а G'' уменьшается с ростом частоты.

Механические свойства большинства нано- и бионаноккомпозитов не описываются моделью Максвелла. В качестве примера приведен рисунок 3.2в. Видно, что G' превосходит по величине G'' во всем измеряемом частотном диапазоне, а $|\eta^*|$ уменьшается практически линейно с увеличением ω . Зависимость характерна для твердых тел, но значения G' , G'' и $|\eta^*|$ на несколько порядков меньше по величине. Такие материалы выделены в отдельную группу, называемую «мягкими» [109, 110]. Исследование механических свойств в режиме осцилляций позволяет характеризовать их только качественно. Поэтому дополнительно используются другие режимы.

2) Метод ползучести (крипа) и восстановления. Он иллюстрируется рисунком 2.6. Метод заключается в наложении и снятии постоянного напряжения сдвига τ_0 .

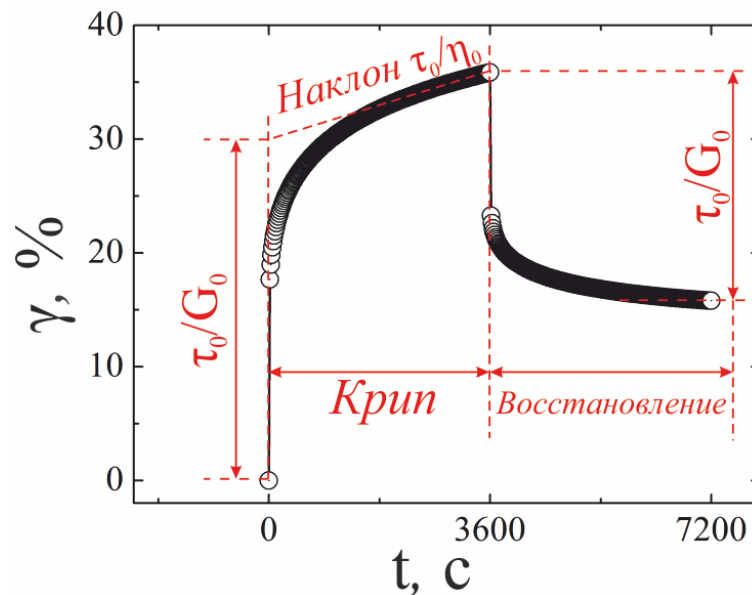


Рисунок 2.6 – Изменение деформации во времени после наложения и снятия напряжения сдвига τ_0 для образца с 0,2 и 1,5 мас. % ХТ и СП, соответственно. Определение статической вязкости η_0 и модуля плато G_0 показано с помощью поясняющих построений.

При наложении напряжения наблюдается скачкообразное возрастание γ , что обусловлено упругой реакцией образца. В дальнейшем происходит замедление и

переход в стационарный режим, при котором γ возрастает линейно с изменением t , что связано с вязким течением. Стадия крипа описывается уравнением 2.8 при условиях, что $G = G_0$ и $\eta = \eta_0$, которые определяются из зависимости на рисунке 2.6.

При снятии напряжения сдвига деформация устраняется за счет упругой составляющей [106]. Как видно из рисунка 2.6, кривая при этом не выходит на нулевое значение. Остаточная деформация определяется необратимой деформацией, вызванной процессами течения.

3) Метод развертки напряжения. Он позволяет количественно охарактеризовать механическую прочность и эластичность материалов из определения предельного напряжения сдвига (τ_{cr}) и максимальной сдвиговой деформации (γ_{cr}), при которых происходит разрушение образцов. Они измеряются в режиме постепенного увеличения напряжения сдвига на частоте 1 Гц. Пример получаемой зависимости дается на рисунке 2.7. На начальной стадии $G' > G''$ (рисунок 2.7а), а кривые располагаются практически горизонтально. Деформация γ в этой области обратима (рисунок 2.7б). С ростом τ начинается спад кривых, который происходит быстрее в случае G' , что приводит к их пересечению. При $G' = G''$ принимается, что достигнуто разрушение материала. Соответствующее этой точке напряжение сдвига приравнивается к τ_{cr} , а затем на рисунке 2.7б находится γ_{cr} .

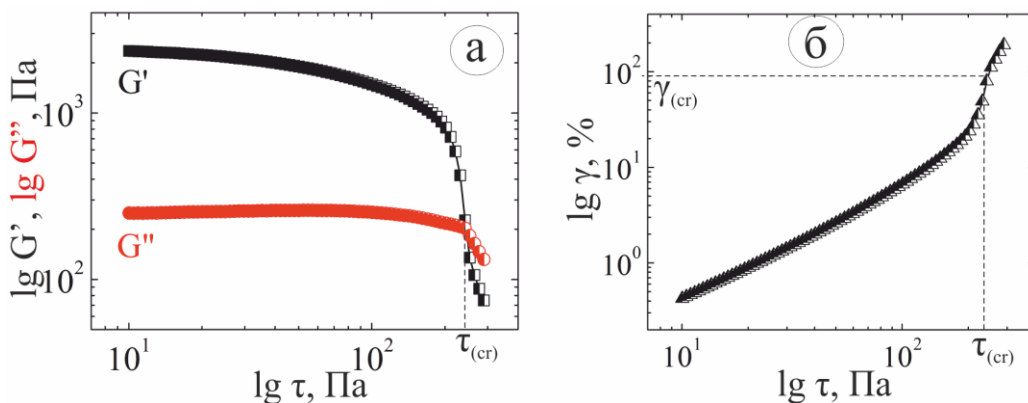


Рисунок 2.7 – Зависимость комплексных модулей (а) и деформации (б) от напряжения сдвига для образца с 1,75 и 1,5 мас. % ХТ и СП, соответственно.

Реологические измерения в работе проводились при температуре $25 \pm 0,05$ °С. Она поддерживалась с помощью термостата К-20 компании «Нааке».

2.3.2 Механические свойства пленок при растяжении

Механические характеристики бионаноккомпозитных пленок измерялись в режиме одноосного растяжения с помощью специального блока в комплекте к реометру Нааке Mars III. Образцы закреплялись в прямоугольных зажимах для мягких материалов, зазор между которыми равнялся 10 мм. Растяжение осуществлялось с постоянной скоростью 100 % (10 мм) за 10 минут. При этом определялось относительное удлинение ε при наложенном напряжении τ , которое равнялось отношению приложенной силы F к площади поперечного сечения образца A . Параметр ε приравнивался к отношению абсолютного удлинения Δl к первоначальной длине образца l . Измерения проводились при комнатной температуре.

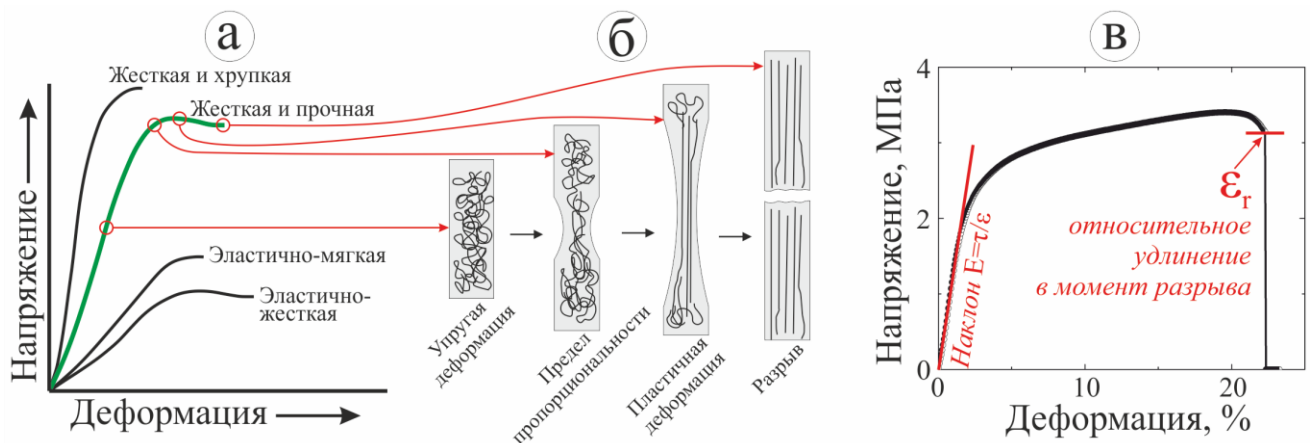


Рисунок 2.8 – Примеры типичных зависимостей τ от ε для полимерных пленок, подвергнутых растяжению до разрыва (а), и схематический рисунок изменения конформации полимерных цепей (б) по данным работы [111]. Экспериментальная зависимость для пленки, сформированной из раствора с 2,1 и 1,5 мас. % ХТ и СЕП, соответственно (в).

Возможные варианты механического поведения различных полимерных пленок приведены на рисунке 2.8а, а изменение конформации полимерных цепей в образцах с деформацией — на рисунке 2.8б. Зависимость между ε и τ при малых деформациях носит линейный характер, что видно из начальных участков кривых

на рисунке 2.8а. Это соответствует упругой обратимой деформации. На этом участке формально выполняется закон Гука:

$$\tau = \varepsilon E, \quad (2.17)$$

в котором E — модуль Юнга или модуль упругости, определяемый по наклону начального линейного участка кривой (отношение механического напряжения τ к относительному удлинению ε , рисунок 2.8в).

Максимальное значение τ , при котором сохраняется линейность, называется пределом пропорциональности. После его превышения начинается резкое уменьшение сечения образца (рисунке 2.8б). Дальнейший рост τ сказывается на удлинении узкой части образца за счет сокращения широкой. Малые изменения напряжения в этой области приводят к значительной по величине деформации. Она принимает необратимый пластичный характер, связанной с молекулярными перегруппировками в направлении действия силы (рисунке 2.8в). После снятия напряжения образец не восстанавливает свои первоначальные размеры, сохраняя остаточную деформацию. При достижении критического значения напряжения τ_c происходит разрыв пленки. Соответствующее относительное удлинение обозначается как ε_c .

График зависимости τ от ε для бионаноккомпозита 2,1ХТ-1,5СЕП приведен на рисунке 2.8в. По ее характеру образец можно отнести к числу эластично-мягких. На кривой растяжения хорошо выражены участки как упругой, так и пластичной деформации образца.

2.3.3 Электронная микроскопия

Морфология образцов исследовалась на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) S5500 компании «Hitachi» (Япония) и EVO-40 компании «Carl Zeiss» (Германия). Съемка в первом случае проводилась под вакуумом 10^{-6} мм рт. ст., разгонном напряжении 5 кВ и токе луча 15×10^{-12} А, а во втором — 10^{-5} мм рт. ст., 20 кВ и 28×10^{-12} А.

В качестве просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) использовался Libra-200 компании «Carl Zeiss». Разгонное напряжение равнялось 200 кВ.

2.3.4 Набухание пленок

Степень набухания определяли гравиметрическим методом. Образцы взвешивали и помещали в деионизованную воду. Через определенное промежутки времени их извлекали из раствора и взвешивали. Степень набухания (α) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.18)$$

где m_0 и m_t — массы исходного и набухшего образцов, соответственно.

Набухание пленок во времени на примере смеси ХТ с СП показано на рисунке 2.9. Наблюдалось два вида кинетики процесса. В одном случае пленки абсорбировали какое-то количество воды, не распаваясь (кривая 1), а в другом — растворялись (кривая 2). Это выяснялось за первые двое суток. В случае стабильных пленок кривая 1 выходила на плато. Основываясь на исследовании кинетики процесса, степень набухания бионаноккомпозитов определяли на второй день после начала испытаний.

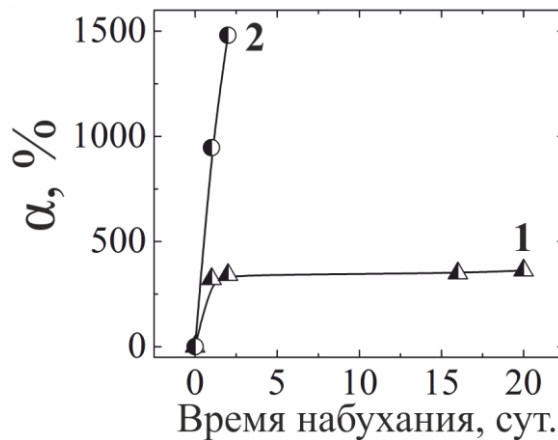


Рисунок 2.9 – Кинетика набухания пленок 1ХТ-1,5СП (1), 1ХТ-0,6СП (2).

2.3.5 ИК-спектроскопия

Съемка спектров пропускания проводилась при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1 компании «Shimadzu» (Япония) в диапазоне волнового числа 4000–400 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} в Лаборатории электронного строения и квантово-химического моделирования ИХ ДВО РАН, г. Владивосток. Образцы предварительно запрессовывались в таблетки КВг. Максимальная

ошибка измерений составляла 3 см^{-1} . Спектры обрабатывались в программе OriginPro (версия 8.5).

2.3.6 Рентгенофазовый анализ

Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН. Напряжение на аноде Cu K α составляло 30 кВ, сила тока — 30 мА, длина волны — $1,5443 \text{ \AA}$. Рентгенограммы получены в диапазоне 2θ от 3° до 80° с шагом $0,02^\circ$, а обрабатывались с помощью OriginPro (версия 8.5).

2.3.7 Малоугловое рентгеновское рассеяние

Съемка проводилась на спектрометре Hecus GmbH S3 MicroPIX (Австрия), оснащенного острофокусной рентгеновской трубкой XenoX GeniX с медным анодом, рентгеновской оптикой и одномерными позиционными детекторами HecusPSD 50M. Монохроматический пучок излучения Cu $_{K\alpha}$ с длиной волны $0,154 \text{ нм}$, генерируемый при напряжении 50 кВ и токе величиной 1 мА, проходил через коллиматор диаметром $0,75 \text{ мм}$ и образец, поступая затем на детектор, находящийся на расстоянии 268 мм . Диапазон значений волнового вектора q варьировал от $0,0156$ до $0,65 \text{ \AA}^{-1}$. Длительность экспозиции при проведении измерений составляла 3 часа. Пленки толщиной $0,35 \pm 0,05 \text{ мм}$ помещались в вакуумируемую термостатируемую камеру с окошками из полимера Kapton, прозрачного для рентгеновского излучения. Калибровочным стандартом служил бегенат серебра $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$. Съемка проводилась при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Данные обрабатывались с помощью программного обеспечения GNOM, версия 4.5a.

2.3.8 Термический анализ

Использовался термогравиметрический, дифференциально-термический анализатор DTG-60H компании «Shimadzu», любезно предоставленный сотрудниками лаборатории нестационарных поверхностных процессов ИХ ДВО

РАН. Измерения проводились в интервале 20–1000 °С при скорости нагрева 10 °С в минуту в потоке воздуха.

2.3.9 Микробиологическое исследование

Бактерицидные свойства бионанокompозитных пленок оценивались в лаборатории продукционной биологии ИБМ ДВО РАН им. А.В. Жирмунского. Анализ проводился диско-диффузионным методом, в котором определялся диаметр зоны отсутствия роста (ЗОР) микроорганизмов вокруг диска диаметром 0,8 см. Он вырезался из тестируемых пленок с помощью керна. В качестве тест-культур брались штаммы грамотрицательных и грамположительных бактерий, а также дрожжи: *Escherichiacoli* ATCC 15034, *Bacillus subtilis* ВКМ В501, *Candida albicans* КММ 455, *Pseudomonas aeruginosa* КММ 433 и *Staphylococcus aureus* ATCC 21027. Они были предоставлены ИБМ ДВО РАН из коллекции морских микроорганизмов. Перед проведением экспериментов штаммы помещали на Caso агар («Merck», Германия) на сутки при 35 °С, а затем смывали физиологическим раствором. Плотность приготовленной бактериальной суспензии составляла 5×10^8 по стандарту мутности (ГИСК им. Л.А. Тарасевича). Суспензия объемом 0,2 мл наносилась на поверхность питательного агара в чашке Петри и равномерно растиралась шпателем, а затем на нее накладывался подготовленный диск. Культивирование проводилось в течение суток при 35 °С, после чего определялась ЗОР.

2.3.10 pH-метрия

Измерения проводились с помощью электрода SenTix-21 с гелевым электролитом на pH-метре inoLab компании «WTW» (Германия).

2.3.11 Дзета-потенциал

Дзета-потенциал (ζ) дисперсий в водных растворах измерялся на анализаторе Zetasizer Nano ZS компании «Malvern» (Англия) в лаборатории нестационарных поверхностных процессов ИХ ДВО РАН.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

3.1.1 Сущность метода

Метод формирования бионаноккомпозитов на основе ХТ, предложенный в диссертационной работе, принципиально отличается от известных в литературе (параграф 1.3.2). Он основывается на том, что полисахарид является слабым полиэлектролитом, заряд молекул которого зависит от рН водного раствора (параграф 1.1.6). Данное свойство позволяет регулировать заряд ХТ добавлением кислоты или щелочи, а, следовательно, и взаимодействия с противоположно заряженными компонентами в растворе. Исходный раствор готовится с рН, при котором полисахарид находится в незаряженном или слабозаряженном состоянии. В таких условиях он практически не взаимодействует электростатически с наночастицами. Взаимодействия *in situ* инициируются смещением рН в кислую область, в которой ХТ переходит в заряженное состояние. При этом формируется сетчатая структура из макромолекул и противоположно заряженных наночастиц, обуславливающая переход в гелеобразное состояние. Экспериментальные особенности метода подробно рассматриваются ниже.

3.1.2 Формирование бионаноккомпозитов по новому методу

Получение бионаноккомпозита, схематично показанное на рисунке 3.1, включает две стадии.

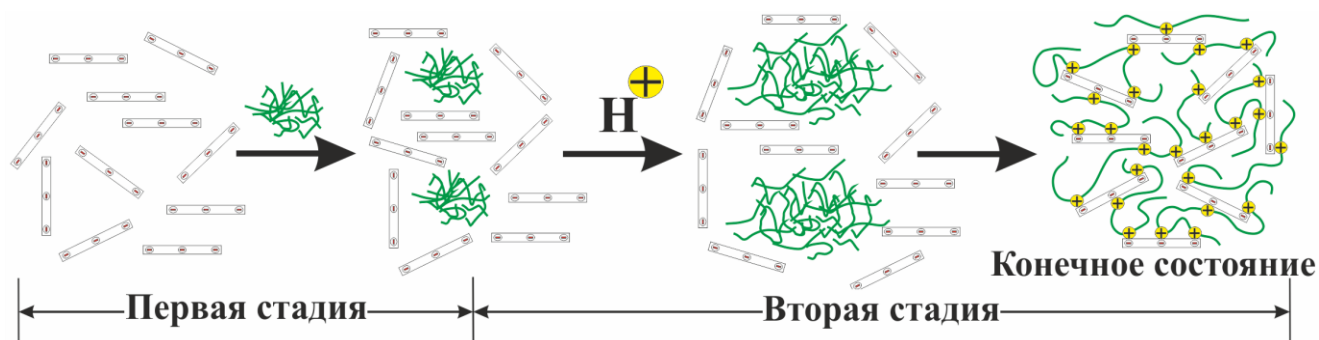


Рисунок 3.1 – Схематичное изображение формирования бионаноккомпозита по предложенному в работе методу. Детали рассматриваются в тексте.

1) *Приготовление исходной смеси.* Микрочастицы ХТ добавляются в водную дисперсию наночастиц глины с рН 6,5–6,7, что несколько выше значения pK_a аминогрупп полисахарида, равного 6,3. Смесь тщательно перемешивается на магнитной мешалке до однородного распределения микрочастиц ХТ в объеме. Их взаимодействия с противоположно заряженными наночастицами при таком рН практически не проявляются.

2) *Формирование бионанокompозита.* Оно инициируется подкислением раствора. При этом ХТ переходит в заряженное состояние, в котором он вступает в электростатические взаимодействия *in situ* с наночастицами. Важное значение имеет то, каким образом проводится подкисление. При добавлении кислоты, приводящей к быстрому смещению рН, наблюдается осаждение гетерогенной смеси. Гомогенные бионанокompозиты получаются только при постепенном подкислении раствора. В таких условиях достигается полное растворение микрочастиц ХТ и равномерное распределение макромолекул в объеме.

Постепенное смещение рН осуществляется с помощью ГЛ. Лактон сам не подкисляет раствор, но при контакте с водой гидролизуется с образованием глюконовой кислоты в результате раскрытия цикла по уравнению реакции (рисунок 3.2) [112].

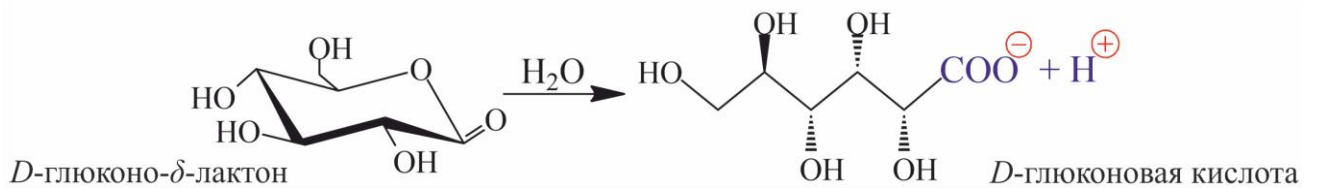


Рисунок 3.2 – Гидролиз ГЛ.

Гидролиз протекает достаточно медленно [65]. Поэтому сразу после введения ГЛ видимых изменений не наблюдается. Со временем можно видеть набухание и последующее растворение микрочастиц ХТ. На этой стадии важно не допустить осаждения полисахарида. Раствор необходимо периодически перемешивать, добиваясь равномерного распределения микрочастиц в объеме. Перемешивание прекращается при возрастании вязкости раствора, что наблюдается по мере растворения микрочастиц ХТ. С ростом вязкости осаждение

вначале замедляется, а затем микрочастицы зависают в объеме. Конечным состоянием является достаточно однородный гидрогель (бионаноккомпозит), составленный из наночастиц и макромолекул ХТ. Приготовление занимает до нескольких часов.

3.1.3 Характерные особенности формирования бионаноккомпозитов

Бионаноккомпозиты по предложенному методу получаются не при любых концентрациях ХТ и наночастиц в растворах, а при определенных их соотношениях. Для примера на рисунке 3.3 приведена фазовая диаграмма системы ХТ-СП-вода, которая позволяет прояснить основные особенности подхода. На ней имеются три области: гомогенных бионаноккомпозитов, фазового расслоения и метастабильного состояния. В области 1 фактически получался гидрогель. Соответствующее подтверждение приведено ниже. Гидрогель формировался только при достижении критических концентраций обоих компонентов. В противном случае происходило фазовое расслоение, при котором гелеобразная масса составляла только часть объема раствора (область 2). Область 1 и 2 разделены областью метастабильного состояния 3, в которой со временем могло произойти фазовое расслоение. Гидрогели оставались устойчивыми, не расслаиваясь после формирования.

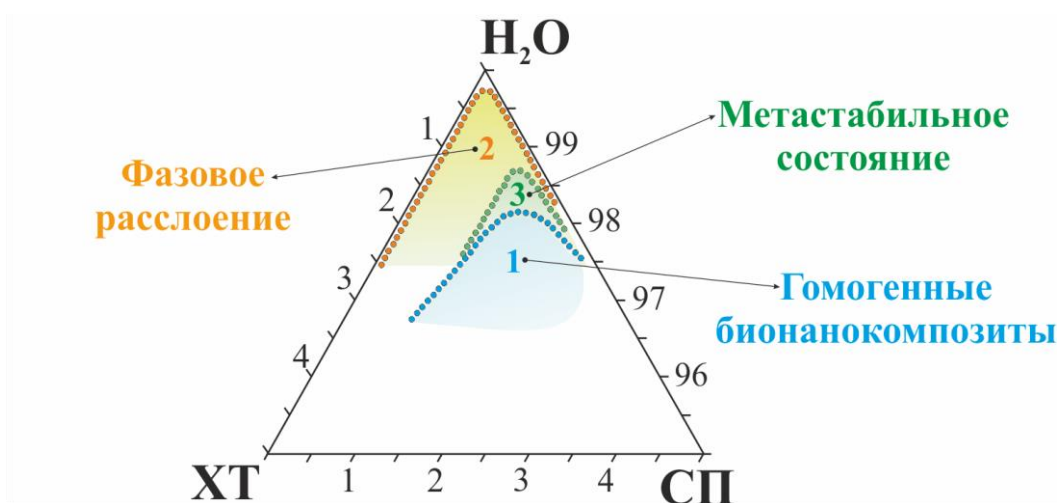


Рисунок 3.3 – Экспериментальная псевдофазовая диаграмма системы ХТ-СП-вода, приготовленной по предложенному в работе методу, опубликованная в [14]. Основные фазовые состояния показаны на рисунке и обсуждаются в тексте.

Необходимо особо отметить тот факт, что предложенный в диссертационной работе метод является универсальным. Он позволяет сформировать бионаноккомпозиты ХТ с наночастицами различной природы. Кроме того, с его помощью можно получить гидрогели с противоположно заряженными полимерами [113, 114]. Метод также применим не только для формирования гидрогелей, но и пленок.

3.1.4 Фазовое состояние и структура бионаноккомпозитов

Фазовое состояние охарактеризовано с помощью реологических измерений. Результаты, опубликованные в работе [60], приведены на рисунке 3.4а в виде зависимости статической вязкости и модуля плато от содержания ХТ в исходном растворе, содержащем 1,5 мас. % СП. Видно, что введение небольшого количества полисахарида в дисперсию СП приводит к скачкообразному изменению реологических свойств. Статическая вязкость (кривая 1) и модуль плато (кривая 2) возрастают приблизительно на 4 и 3 порядка величин соответственно. Дальнейшее повышение содержания ХТ сначала сопровождается небольшим ростом механической прочности материалов, а затем кривые выходят на плато.

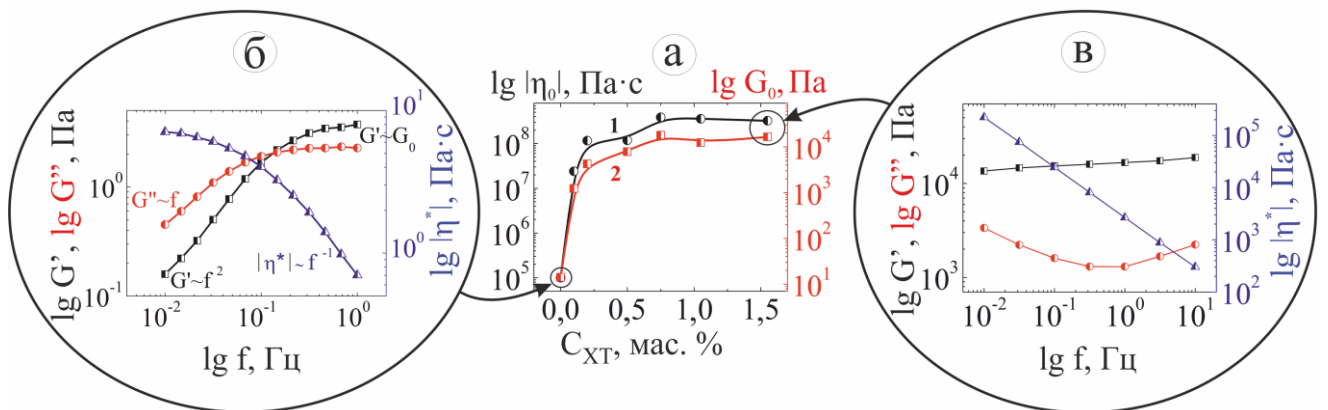


Рисунок 3.4 – (а) Логарифмические зависимости модуля статической вязкости (1) и модуля плато (2) от массовой концентрации ХТ в растворах, содержащих 1,5 мас. % СП. Билогарифмические зависимости модулей накопления, потерь и комплексной вязкости от частоты воздействия сдвигового напряжения для гидрогелей, содержащих в исходных растворах 1,5 мас. % СП без ХТ (б) и с добавкой 1,55 мас. % полисахарида (в) [60].

Следует подчеркнуть, что представленные результаты получены для образцов, в которых ХТ полностью растворился с помощью ГЛ. До его добавления и на протяжении некоторого промежутка времени после смешения растворы оставались маловязкими. В частности, их реологические свойства характеризует рисунок 3.4б, на котором приведены частотные зависимости реологических параметров раствора, содержавшего 1,5 мас. % СП. Они удовлетворяют модели Максвелла, что позволяет отнести раствор к вязкоэластичным системам (параграф 2.3.2).

Реологическое состояние, характеризуемое графиком на рисунке 3.4в, достигается только через несколько часов после полного растворения ХТ. Из зависимости реологических параметров от частоты для образца с 1,5 мас. % СП и 1,5 мас. % ХТ, показанной на рисунке 3.4в, можно видеть, что ее характер изменился существенным образом в сравнении с рисунком 3.4б. Кривая G' проходит выше кривой G'' во всем частотном диапазоне, а модуль $|\eta^*|$ линейно уменьшается с увеличением f . Такой характер зависимости имеют гидрогели, к которым с полным основанием можно отнести системы после растворения ХТ в растворах дисперсий СП по разработанному в диссертационной работе методу.

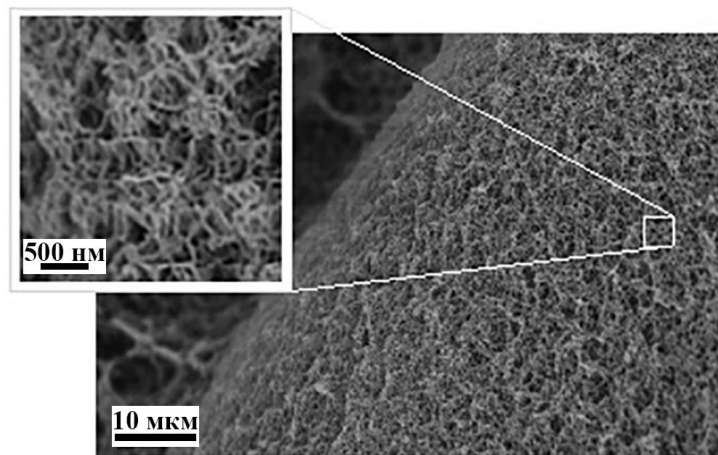


Рисунок 3.5 – СЭМ изображение структуры аэрогеля, полученного при сверхкритических условиях из гидрогеля с 0,5 мас. % ХТ и 1 мас. % СП [60].

Переход в гелеобразное состояние объясняется образованием в объеме раствора сетчатой структуры из макромолекул ХТ и наночастиц. Она видна на электронно-микроскопическом изображении аэрогеля (рисунок 3.5), приготовленного из бионанокompозита с 0,5 мас. % ХТ и 1 мас. % СП. На нем

хорошо различимы фибриллы толщиной ~ 10 нм. Они соединяются между собой в сетчатую структуру. Среднее расстояние между точками соединений фибрилл составляет 100 нм.

3.2 ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА С САПОНИТОМ

3.2.1 Механические свойства

Смешение полисахарида с наночастицами по разработанному методу приводит, как показано в параграфе 3.1.3, к желированию раствора. Зависимости реологических параметров от содержания СП представлены на рисунке 3.6. Статическая вязкость (кривая 1) и модуль плато (кривая 2) возрастают с увеличением концентрации глины на начальном участке, а затем обе кривые проходят через максимум, находящийся при 1,75 мас. % СП и 0,7 мас. % ХТ. Его наличие указывает на формирование гидрогеля, в котором макромолекулы и наночастицы электростатически связаны между собой наиболее прочно. Это наблюдается при их стехиометрическом соотношении (параграф 1.1.7). Поэтому состав 1,75 мас. % СП и 0,7 мас. % ХТ можно отнести к стехиометрическому. На рисунке 3.4а, на котором представлена зависимость реологических параметров от концентрации ХТ, выраженный максимум отсутствует. Кривые выходят на плато при концентрации полисахарида, при которой согласно результатам, приведенным на рисунке 3.6, можно предполагать наличие максимума.

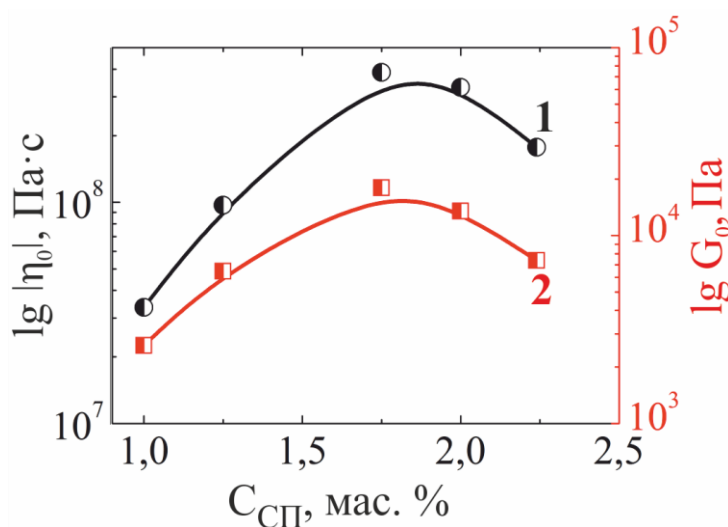


Рисунок 3.6 – Графики зависимостей модуля статической вязкости (1) и модуля плато (2) от массовой концентрации СП в системах с постоянным содержанием ХТ 0,7 мас. % [60].

3.2.2 Морфология

Формирование гидрогелей по разработанному методу, как отмечено выше (рисунок 3.5), обусловлено образованием трехмерной фибриллярной сетчатой структурой. Детальные исследования с помощью СЭМ показали, что морфология может меняться при варьировании соотношения ХТ и СП. Влияние содержания полисахарида на морфологию гидрогелей выявляется из серии снимков на рисунке 3.7. Следует отметить наличие фибриллярной структуры во всех случаях, но размеры и плотность фибрилл различаются. Их длина составляет в среднем 1 мкм, а толщина — 100 нм в случае образца с 0,5 мас. % ХТ (рисунок 3.7а). При переходе к образцу с 0,75 мас. % полисахарида, снимок которого приведен на рисунке 3.7б, длина фибрилл уменьшается до 500 нм, а в местах их соединений практически во всех случаях имеются утолщения. Морфологию образца с 1,25 мас. % ХТ (рисунок 3.7в) можно отнести к пластинчатой, но при более внимательном рассмотрении можно заметить, что в пластинах имеются многочисленные отверстия. В результате получается подобие плоской сетчатой структуры.

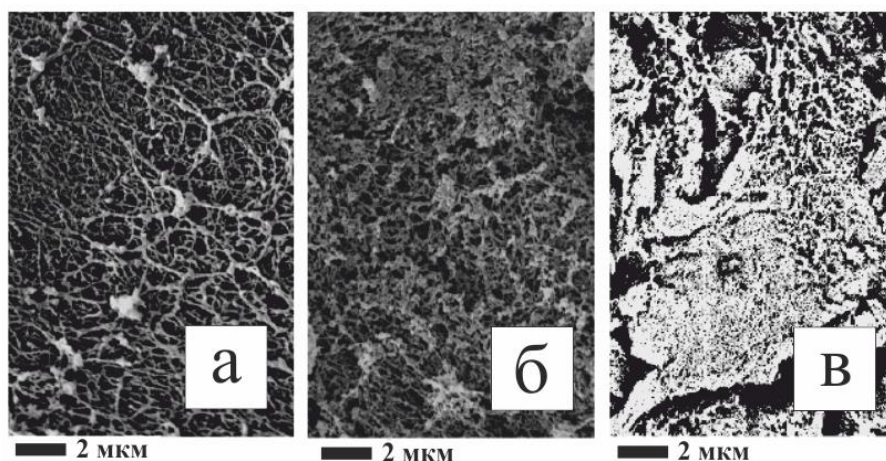


Рисунок 3.7 – СЭМ изображения аэрогелей, полученных при сверхкритических условиях из гидрогелей с содержанием СП 1,5 (а) и 1,25 мас. % (б, в) и варьированием концентрации ХТ 0,5 (а), 0,75 (б) и 1,25 мас. % (в) [60].

Проведенный анализ снимков показал, что плотность фибриллярной структуры в гидрогелях ХТ с СП возрастает с увеличением концентрации полисахарида. Это объясняет рост их механической прочности, как было установлено из реологических измерений (рисунок 3.4а).

3.3 ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА С СЕПИОЛИТОМ

Системы ХТ с наночастицами сепиолитом принципиальным образом отличались по поведению от тех, что описаны выше с СП. При добавлении ГЛ вязкость раствора со временем начинала также возрастать, но не столь значительным образом. Кроме того, желирование не происходило. Процесс завершался осаждением компонентов смеси. Формирование гидрогелей не было установлено при варьировании содержания ХТ и СЕП в широких пределах.

Отличия СЕП от СП, как отмечалось в параграфе 1.2, заключаются в форме и поверхностном заряде наночастиц. Поскольку формирование бионаноконструкций по предложенному в диссертационной работе методу строится на электростатических взаимодействиях, можно предполагать, что отличия в их заряде должны иметь определяющее значение. Результаты измерения дзета-потенциала дисперсий исследуемых глин в воде, приведенные в таблице 3.1, показывают, что плотность заряда на поверхности наночастиц СЕП приблизительно в 4 раза меньше, чем в случае СП, что согласуется с литературными данными (таблица 1.3).

Таблица 3.1 – Дзета-потенциал (ξ) частиц СП и СЕП, измеренные при концентрации 0,5 мас. %.

| <i>Глина</i> | <i>Дзета-потенциал (ξ), мВ</i> |
|--------------|---|
| СП | -56,0 |
| СЕП | -13,8 |

Небольшая плотность зарядов и соответственно слабые электростатические взаимодействия противоположно заряженных макромолекул с наночастицами объясняют причину отсутствия гелеобразования в смесях ХТ с СЕП. Этот результат, кроме того, указывает на важное значение электростатических взаимодействий в формировании гидрогелей по предложенному методу. Этот вывод был сделан в нашей работе [65]. В ней подчеркивается, что при плотности заряда на поверхности наночастиц ниже некоторого определенного уровня,

который к настоящему времени не установлен, сформировать гидрогели не удается.

3.4 ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА С ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Попытки изготовить гидрогели ХТ с окисленными углеродными нанотрубками (ОУНТ) с помощью разработанного метода не увенчались успехом. Поведение систем во многом было сходно с тем, которое описано выше в случае ХТ с СЕП. Добавление ГЛ через некоторое время приводило к возрастанию вязкости, но затем происходило расслоение, завершающееся образованием осадка. Поэтому было предположено, что возможной причиной такого поведения являлся небольшой поверхностный заряд ОУНТ. Его оценка с помощью метода, примененного для СП и СЕП, не получилась из-за ограниченной прозрачности даже очень разбавленных растворов. Для определения наличия и вида функциональных групп, образовавшихся при окислении многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) была применена ИК-спектроскопия.

Спектры исходных МУНТ и ОУНТ представлены кривыми 1 и 2 соответственно на рисунке 3.8. Соотнесение полос сделано в соответствии с работами [115, 116]. В спектре МУНТ, ПЭМ изображения которых приведены на рисунке 2.1, имеются полосы при 3440 и 1557 см^{-1} и группа рефлексов при $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, относящиеся, соответственно, к $\nu(\text{O-H})$ гидроксильных групп, $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C-O})$. Их наличие позволяет сделать вывод о том, что исходные МУНТ имели небольшую степень окисления. Она была недостаточна для их диспергирования в водном растворе.

Спектр ОУНТ (кривая 2) отличается существенным образом. Следует отметить значительное увеличение интенсивности полосы, отвечающей колебаниям $\nu(\text{O-H})$ гидроксильных групп, и появление хорошо выраженной полосы при 1632 см^{-1} . Она характеризует колебания $\nu(\text{C=O})$ карбоксильных групп солей карбоновых кислот. Ее интенсивность значительно меньше, чем в случае полосы $\nu(\text{O-H})$. Это указывает на то, что окисление привело к образованию главным образом гидроксильных групп. Их наличие позволило диспергировать

ОУНТ в водном растворе, но плотность зарядов, обусловленных главным образом карбоксильными группами, оказалась, по всей видимости, недостаточной для формирования бионаноккомпозитов с ХТ.

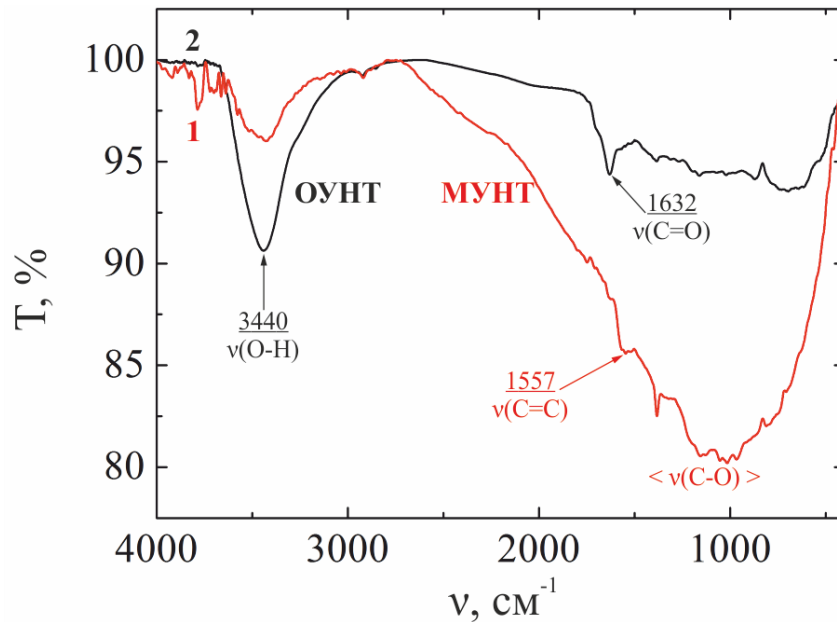


Рисунок 3.8 – ИК-спектры МУНТ (1) и ОУНТ (2) [65].

Гомогенные гидрогели ХТ с наночастицами, несущими небольшой заряд на поверхности, были получены после модификации метода. Поскольку неудача с их формированием объяснялась слабыми электростатическими взаимодействиями, обуславливающими ассоциацию и создание сетчатой структуры, в смесь для усиления связывания ввели третий отрицательно заряженный компонент. В случае ХТ с ОУНТ был добавлен полисахарид ксантан (КС). Системы ХТ с КС были ранее исследованы в работе [114], в которой показано, что их смешение по сходному методу регулируемого заряжения ХТ приводит к желированию растворов в результате образования трехмерной сетчатой структуры из ПЭК. Это указывает на достижение необходимого уровня электростатических взаимодействий в смесях ХТ с КС.

Гидрогели формировали без и с добавлением ОУНТ. На рисунке 3.9 представлены зависимости статической вязкости и модуля плато от концентрации КС в смеси с 1,25 мас. % ХТ, а также с 1,25 мас. % ХТ и 0,03 мас. % ОУНТ. Желирование наблюдалось во всем исследованном концентрационном диапазоне.

С ростом содержания КС механическая прочность гидрогелей возрастала значительным образом, что видно из представленных графиков. Введение ОУНТ оказывало дополнительный упрочняющий эффект. Следует отметить, что он проявился при концентрации 0,03 мас. %, которая почти в 100 раз меньше содержания ХТ и КС. Это говорит о высокой упрочняющей эффективности углеродных нанотрубок, что относится к их характерной особенности, широко используемой в материаловедении [65, 103, 117].

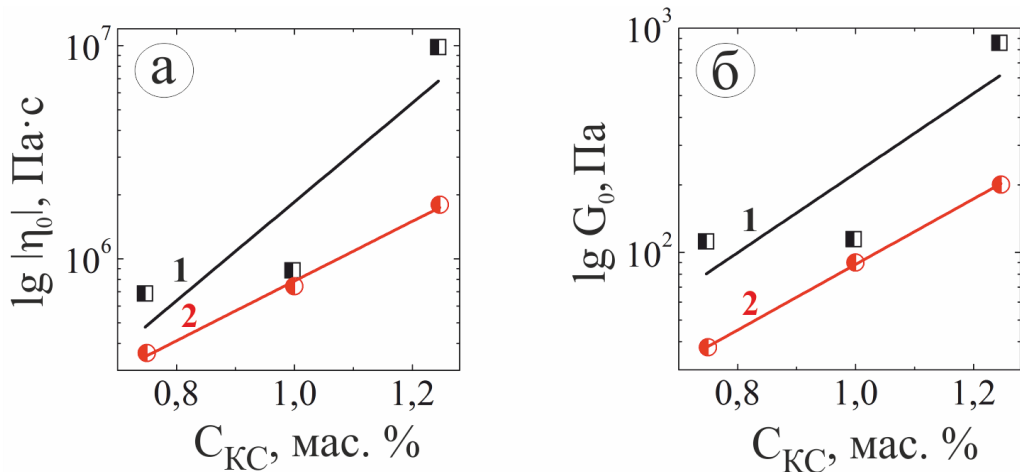


Рисунок 3.9 – Графики зависимостей модуля статической вязкости (а) и модуля плато (б) от массовой концентрации КС в гидрогелях, содержащих 1,25 мас. % ХТ, 0,03 (1) и 0 (2) мас. % ОУНТ.

3.5 ФОРМИРОВАНИЕ БИОНАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

3.5.1 Особенности изготовления

Метод регулируемого заряжения ХТ был развит в диссертационной работе также для получения бионаноккомпозитных пленок. При их формировании традиционным способом смешения растворов сталкиваются с аналогичной проблемой гетерогенности из-за плохого смешения компонентов, что приводит к сниженной механической прочности. Изменения метода произошли на завершающей стадии, на которой удаляется растворитель. Полная схема получения пленок показана на рисунке 3.10. Первая стадия осталась без изменения. В раствор наночастиц с рН порядка 6,5 при интенсивном перемешивании последовательно добавлялись ХТ в виде микрочастиц, а затем ГЛ. Последующее перемешивание проводилось периодически для поддержания

микрочастиц полисахарида во взвешенном состоянии во всем объеме. Когда вязкость возрастала настолько, что их оседание практически останавливалось, смесь выливали в форму. Ее закрывали алюминиевой фольгой с отверстиями для замедления испарения воды, что обеспечивало формирование пленки в режиме самоорганизации. Форму помещали в сушильный шкаф с температурой 40 °С, в котором она выдерживалась до постоянной массы.

Пленки, приготовленные таким образом, были хрупкие. Для улучшения механических свойств в исходный раствор помимо всех указанных выше компонентов добавлялся пластификатор. Эластичные пленки были получены с 2 мас. % глицерина, оптимальная концентрация которого установлена в ходе предварительных экспериментов.

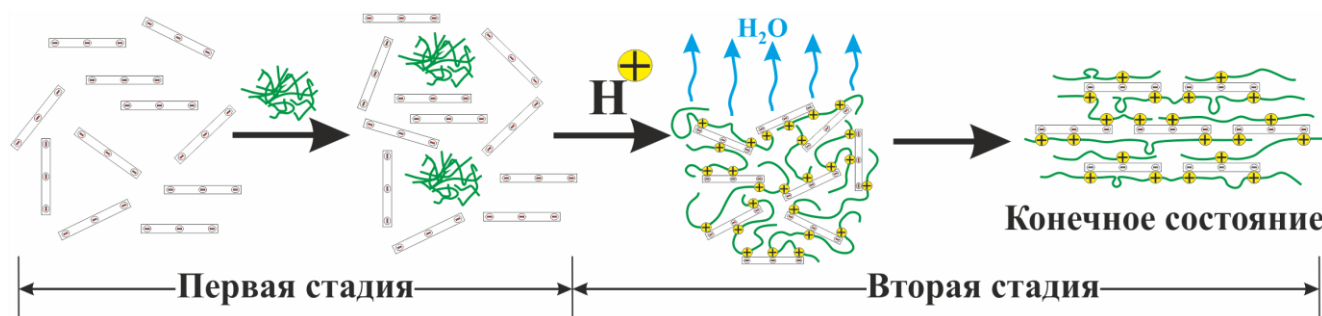


Рисунок 3.10 – Схематичное изображение формирования пленок по предложенному в работе методу (детали приведены в тексте).

3.5.2 Устойчивость пленок

Формирование бионаноккомпозитов приводит к тому, что ХТ и наночастицы перестают растворяться. Как результат, их пленки становятся устойчивыми в растворах. Устойчивость в значительной степени зависит от соотношения компонентов в смеси. В качестве примера на рисунке 3.11 приведены зависимости степени набухания пленок, сформированных из ХТ и СП, от концентрации полисахарида и глины. Вертикальные линии с обеих сторон показывают границы устойчивости пленок. Они растворялись при содержании глины менее 0,6 и более 2,4 мас. % в присутствии 1 мас. % ХТ в исходном пленкообразующем растворе (рисунок 3.11а), а пленки с 1,5 мас. % СП — при концентрации полисахарида менее 1 и более 2,3 мас. % (рисунок 3.11б). Внутри указанного концентрационного диапазона наблюдалось набухание без распада.

Зависимости на рисунке 3.11 имеют характерный вид, проходя через минимум. Это обусловлено тем, что устойчивость при приближении к границам уменьшается. Соответственно, степень набухания увеличивается. В минимуме пленки абсорбируют минимальные количества воды, обладая максимальной устойчивостью.

Описанный вид зависимости объясняется взаимодействиями между противоположно заряженными ХТ и СП. Согласно работам [40, 41, 85], рассмотренным в параграфе 1.1.7, наночастицы глины можно рассматривать в качестве аналога полиэлектролитов. Последние формируют наиболее устойчивые ПЭК при стехиометрическом соотношении [35–37]. При удалении от него в обе стороны устойчивость уменьшается. Стехиометрические комплексы практически нерастворимы в растворителях различной полярности. Они начинают растворяться при нестехиометрическом соотношении. Растворимость тем больше, чем больше отклонение. Аналогичное поведение наблюдается в случае пленок (рисунок 3.11). Поэтому область минимума следует отнести к стехиометрическому составу, который в рассматриваемом случае наблюдается при формировании пленок из раствора с 1,75 мас. % ХТ и 1,5 мас. % СП.

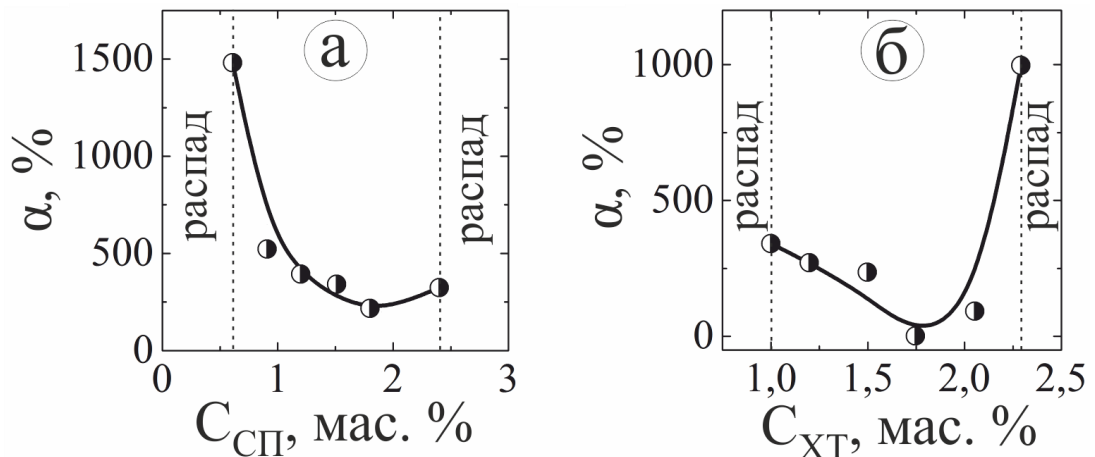


Рисунок 3.11 – Степень набухания пленок от концентрации СП (а) и ХТ (б), содержащих 1 мас. % ХТ (а) и 1,5 мас. % СП (б).

3.5.3 Структура

Пленки по структуре принципиально отличались от гидрогелей. Изображение поперечного сечения одного из образцов приведено на рисунке 3.12.

Отличительной морфологической особенностью является слоистая структура. Она, как будет показано при детальном рассмотрении различных систем, может варьировать, но слоистость всегда обнаруживается, что является следствием протекания процессов в режиме самоорганизации.

Пленки ХТ с наночастицами СП получались достаточно гомогенные. Как показало исследование их набухания в воде, они были устойчивы в области стехиометрического соотношения концентраций противоположно заряженных компонентов (рисунок 3.11). Это позволяет предложить бионаноккомпозитные пленки ХТ с СП в качестве упаковочного материала или покрытий для пищевых продуктов. Такая возможность применения показана в разделе 3.10.

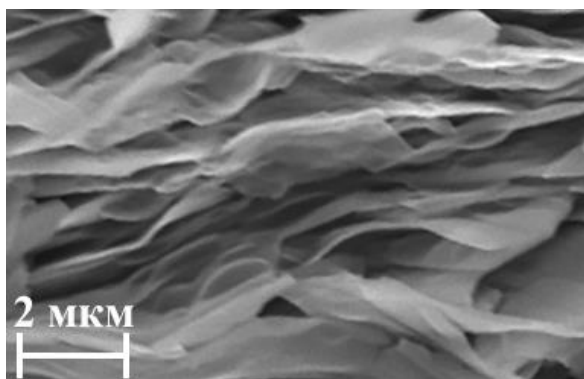


Рисунок 3.12 – СЭМ изображение поперечного сечения пленки 0,8ХТ-1,2СП.

3.6 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С САПОНИТОМ

3.6.1 Формирование

Работ по исследованию формирования и устойчивости пленок ХТ с наночастицами СП в литературе не найдено. Для сравнения можно привести статью [101], в которой изучены пленки с монтмориллонитом. В ней имеются данные по их набуханию в воде. Интересно, что пленки без добавки глицерина были мало устойчивы. Время распада варьировало от 20 минут до 3 часов. Добавка глицерина привела к значительному снижению их степени набухания и повышению устойчивости [101]. Авторы связали эффект пластификатора с усилением связывания макромолекул с наночастицами за счет формирования водородных связей.

3.6.2 Механические свойства

Результаты исследования механических свойств бионаноккомпозитных пленок суммированы в виде серии графиков на рисунке 3.13. Они получены с образцами с постоянным содержанием СП в исходных растворах, равным 1,5 мас. %, и ХТ — 1,75 мас. %. Соответственно, на рисунке 3.13а приведена зависимость от концентрации ХТ, а на рисунке 3.13б — СП. Значения модуля Юнга даны в виде кривой 1, относительное удлинение в момент разрыва — кривой 2. Обе зависимости проходят через максимум. Его положение на кривой 1 отвечает наиболее механически прочным пленкам. Он располагается при 1,75 мас. % ХТ и 1,5 мас. % СП в исходных растворах. Образцы такого состава минимально набухали в воде (рисунок 3.11б), что объясняется стехиометрическим соотношением противоположно заряженных компонентов. При этом достигаются наибольшие электростатические взаимодействия между ХТ и СП и максимальная механическая прочность пленок.

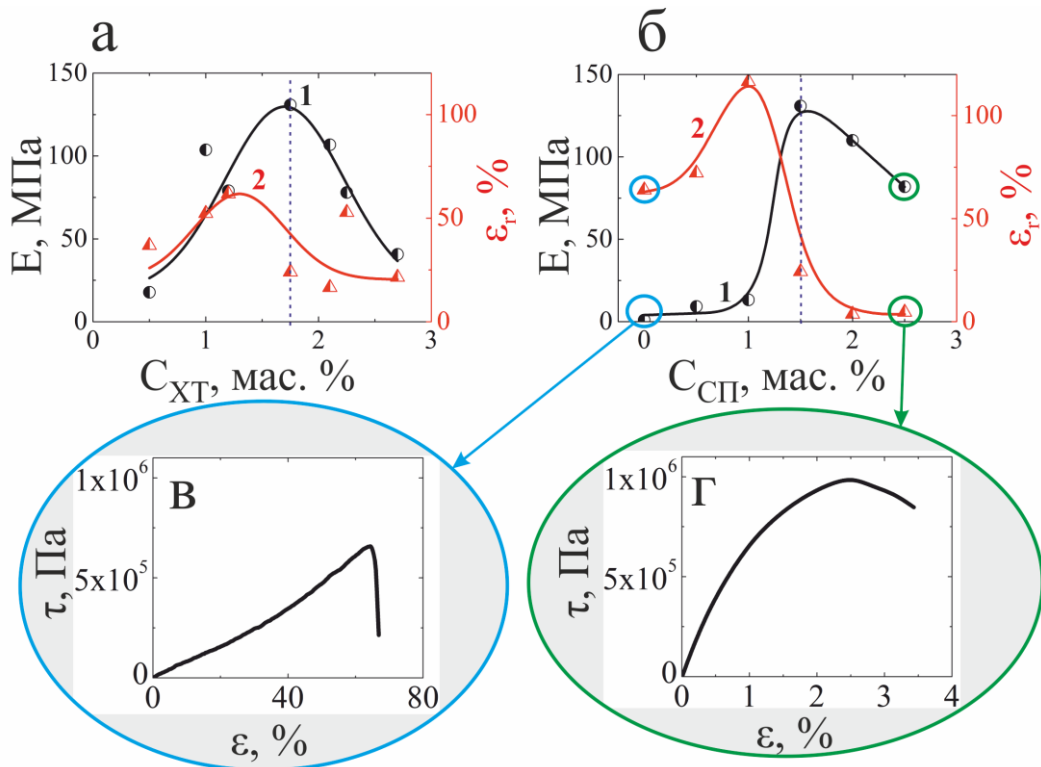


Рисунок 3.13 – Модуль Юнга (1) и относительное удлинение в момент разрыва (2) пленок, приготовленных из растворов с 1,5 мас. % СП (а) и 1,75 мас. % ХТ (б). Зависимости механического напряжения от относительного удлинения пленок 1,75ХТ (в) и 1,75ХТ-2,3СП (г).

Следует отметить, что максимум на кривой 2 смещен по отношению к максимуму на кривой 1 в сторону меньшей концентрации ХТ. Это указывает на формирование более эластичных пленок вне области стехиометрического соотношения компонентов. С увеличением содержания ХТ рост механической прочности пленок сопровождается уменьшением их эластичности. Такое их соотношение является типичным, что отмечается, например, в обзорах [71, 118].

Зависимость механических свойств пленок от содержания СП при 1,75 мас. % ХТ в исходном растворе представлена на рисунке 3.13б. До добавления глины они получают эластичные, но механически непрочные. Модуль Юнга и относительное удлинение в момент разрыва равняются 1 МПа и 70 % соответственно. Смещение ХТ с СП приводит к увеличению обоих параметров. Как и в предыдущем случае кривые проходят через максимум. Его положение не совпадает, что объясняется также, как и в случае графика на рисунке 3.13а.

При варьировании состава образцов было отмечено изменение характера деформационной кривой. В качестве иллюстрации приведены рисунки 3.13в и г. Пленки одного ХТ и с небольшими добавками СП по типу деформационного поведения сходны с эластичными полимерами. Типичные кривые показаны на рисунке 2.8. Деформация эластичных полимеров обусловлена молекулярными перегруппировками [111]. Характер деформационного поведения с ростом содержания СП изменяется. Бионаноккомпозит состава 1,75ХТ-2,3СП, результаты для которого приведены на рисунке 3.13г, следует отнести к ограниченно пластичным материалам. Отмеченные изменения объясняются усилением электростатических взаимодействий и ассоциацией ХТ и СП по мере увеличения содержания последнего, что ограничивает подвижность макромолекул полисахарида.

Механические свойства бионаноккомпозитных пленок ХТ с глинами исследованы многими авторами, но они обычно брали монтмориллонит. Следует отметить тот факт, что результаты, полученные в разных работах, различаются значительным образом. Так, если сопоставить данные по пленкам ХТ, то

относительное удлинение в момент разрыва варьирует от 18 до 84 %, а значения модуля Юнга — от 0,8 до 135 МПа [101, 118–121]. Аналогичная картина наблюдается в случае бионаноккомпозитов. Относительное удлинение в момент разрыва согласно работам [101, 118–120] находится в диапазоне 1–66 %, а модуль Юнга — 5–191 МПа. Такие большие разбросы в результатах разных авторов не позволяют провести сопоставление. Сравнить можно только общую тенденцию. Она заключается, что отмечено в обзоре [71], в увеличении прочности и уменьшении эластичности бионаноккомпозитных пленок с введением наночастиц глины. Это получено и в настоящей работе (рисунок 3.13).

3.6.3 Структура по данным рентгенофазового анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния

Рентгенограмма СП в диапазоне 2θ от 3° до 80° приведена на рисунке 3.14а. На ней имеется два характеристических пика при $60,6^\circ$ и $6,9^\circ$. Первый является рефлексом (06l), выявляемым в случае смектитов [122]. Пик при $6,9^\circ$ относится к брэгговскому рефлексу (001), характеризующему межплоскостное расстояние, которое в исследуемом образце составляет 1,29 нм. Полученная рентгенограмма достаточно хорошо согласуется с данными работы [123], в которой изучен синтетический СП. Рефлекс (06l) зафиксирован при $60,4^\circ$, а брэгговский — при $7,31^\circ$. Отличие в положении последнего обычно обусловлено разным количеством гидратной воды [56].

Рентгенограмма исследуемого ХТ показана на рисунке 3.14б. На ней имеются два узких рефлекса при $10,5^\circ$ и $20,1^\circ$. Их положения согласуются с результатами многих работ, в которых был исследован этот полисахарид (например, в [124, 125]). Указанные рефлексы на рентгенограммах указывают на кристаллическое состояние ХТ, который относится к полукристаллическим биополимерам [125].

Данные по исследованию бионаноккомпозитных пленок ХТ с СП приведены на рисунке 3.14в. На нем показана область, в которой в наибольшей степени проявляется смешение наночастиц с полисахаридом. Из сопоставления видно, что

рефлекс при $10,5^\circ$, находящийся на рентгенограмме ХТ, несколько смещается в область меньших углов, а также снижается его интенсивность. Это указывает на изменение кристалличности полисахарида, возможно, обусловленное ее некоторым уменьшением.

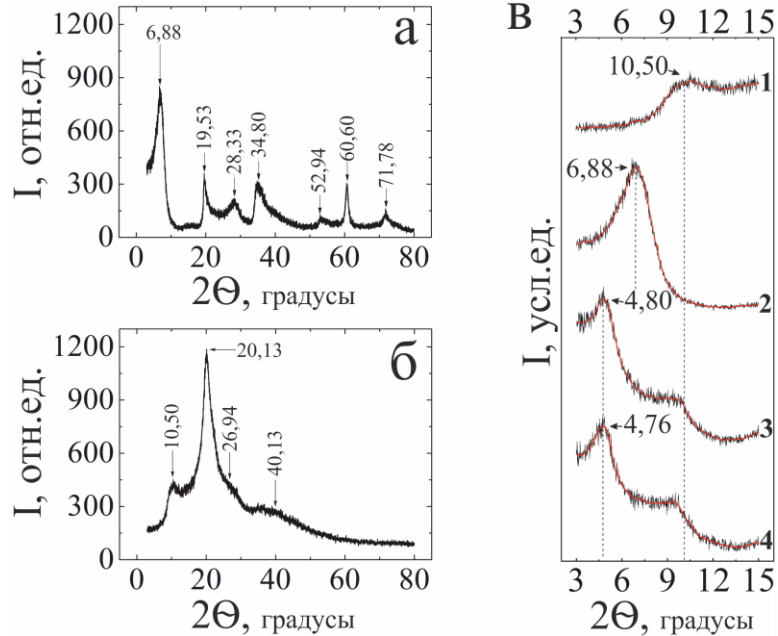


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы СП (а) и ХТ (б). (в) Область 2θ $3\text{--}15^\circ$ на рентгенограммах ХТ (1), СП (2) и пленок, приготовленных из растворов с 1,5 мас. % СП и 1,75 (3) и 2,5 (4) мас. % ХТ.

Более значительный сдвиг рефлекса имеется в случае глины — с $6,9^\circ$ (кривая 2) до $4,8^\circ$ (кривые 3 и 4). Это отвечает увеличению межплоскостного расстояния с 1,29 до 1,84–1,86 нм. Отмеченный сдвиг обычно объясняется внедрением макромолекул ХТ между пластинами глины. Совпадение в положении рефлексов на кривых 3 и 4 указывает на образование структуры ХТ с СП с воспроизводимой организацией.

Результаты исследования пленок ХТ-СП методом МУРР, которые опубликованы в работе [65], приведены на рисунке 3.15. Съемка проводилась до 2θ , равного 7° , поэтому брэгговский рефлекс (001) для СП отсутствует на кривой 1. При введении даже небольшого количества ХТ, составляющего всего 0,02 мас. %, на рентгенограмме появляется пик при $q \sim 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ (кривая 2). Его положение при варьировании концентрации ХТ в диапазоне от 0,02 до 2,4 мас. % практически не изменяется (кривые 2–4). Этот пик соответствует брэгговскому

рефлексу (001) СП, который находится на рентгенограммах РФА при 1,84–1,86 нм (рисунок 3.14в, кривые 3 и 4). Он получается более узким в случае МУРР, что позволяет достаточно точно установить его положение, характеризующее межплоскостное расстояние. Оно составляет 1,75 нм.

Работы, в которых бионаноконкомпозиты ХТ с СП были бы изучены методами РФА и МУРР, отсутствуют. Исследования в основном проведены с монтмориллонитом. Его сочетание с ХТ приводило к смещению брэгговского рефлекса (001) в область меньших углов. Оно объяснено в [33, 101, 120, 126] интеркаляцией макромолекул между слоями глины по механизму, рассмотренному в параграфе 1.3. Варьирование концентрации ХТ в [126] показало, что вначале формируется структура с характерным межплоскостным расстоянием — 1,45 нм, а при большем содержании полисахарида — 2,09 нм. Предположено, что при интеркаляции по мере увеличения содержания ХТ вначале происходит образование мономолекулярного, а затем — бимолекулярного слоя.

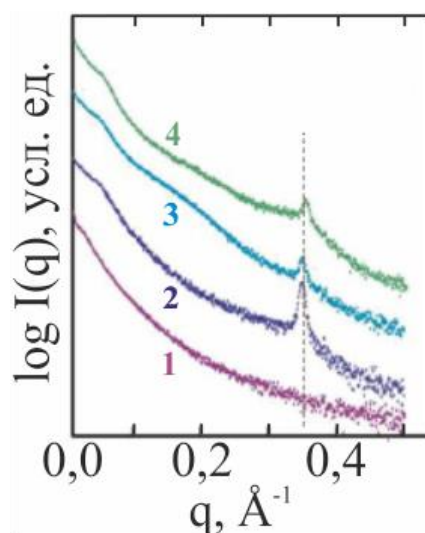


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы МУРР пленки СП (1) и бионаноконкомпозитов, сформированных из раствора с 1,5 мас. % СП и 0,02 (2), 1,5 (3) и 2,4 (4) мас. % ХТ. Пунктирной линией показано положение брэгговского рефлекса (001).

В диссертационной работе установлено формирование структурной упорядоченности с характерным межплоскостным расстоянием в 1,75 нм. Следует отметить тот факт, что оно оставалось неизменным при варьировании концентрации ХТ в широком диапазоне от 0,02 до 2,4 мас. % (рисунок 3.15). Это

указывает на образование комплекса ХТ с СП с воспроизводимой структурой. Отличие от работы [126], в которой параметр изменялся от 1,45 до 2,09 нм, может объясняться различиями в методах изготовления пленок. В [126], как и в работах других авторов, исходный монтмориллонит находился в виде пакетов, схематичное изображение которых приведено на рисунке 1.7. В растворе не достигается их полное диспергирование до отдельных наночастиц. Поэтому при введении ХТ макромолекулы проникают в межслоевое пространство глины только по механизму интеркаляции. Их число возрастает с ростом концентрации полисахарида, что сопровождается увеличением расстояния между пластинами от 1,45 до 2,09 нм.

СП, с которым проведено исследование, отличается от монтмориллонита тем, что полностью диспергируется в воде до отдельных наночастиц. Поэтому макромолекулы ХТ имеют возможность адсорбироваться без ограничений на обеих поверхностях нанопластин за счет электростатических взаимодействий по мере заряжения аминогрупп, формируя блоки СП-ХТ, как показано на рисунке 3.8. На стадии удаления растворителя происходит сближение нанопластин. Растворитель и несвязанные макромолекулы вытесняются из зазора. При этом происходит формирование пленки в режиме самоорганизации со структурой «кирпичной кладки» [100]. Из анализа рентгенограмм следует, что такая структура является более плотной в сравнении с образовавшейся в результате интеркаляции в работе [126]. Если учесть, что толщина отдельной наночастицы СП составляет 0,96 нм [56], а одного монослоя ХТ — 0,38 нм [126], в таком случае она состоит из параллельно расположенных наночастицы глины, выступающих в роли «кирпичиков», разделенных бислоем макромолекул полисахарида.

3.6.4 Морфология

Изображения поперечных сечений пленок СП и ХТ, полученные с помощью СЭМ, представлены на рисунках 3.16а и б, соответственно. На снимках в обоих

случаях хорошо видна слоистая структура. Слои имеют волнообразный вид. В полисахаридной пленке они получились более однородные, без разрывов.

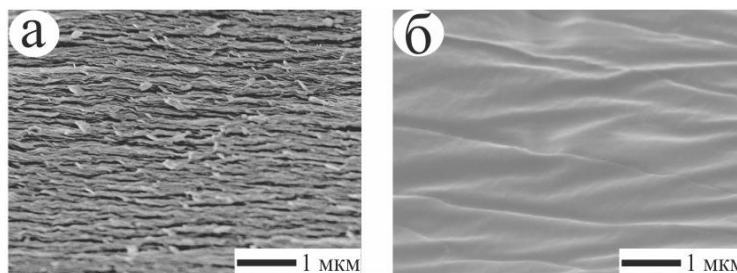


Рисунок 3.16 – СЭМ изображения поперечных сечений пленок СП (а) и ХТ (б).

Серия СЭМ снимков поперечного сечения пленок, полученных из растворов с 1,5 мас. % СП и тремя разными концентрациями ХТ, приведена на рисунке 3.17. Изображения сделаны при двух разных увеличениях, что позволяет получить представление о морфологии на разных размерных уровнях. Видно, что она не сплошная, а дискретная. Кроме того, заметные отличия имеются между бионаноккомпозитами различного состава. Наибольшее сходство с пленкой СП имеет образец 1 мас. % ХТ, СЭМ снимки которого приведены на рисунках 3.17а и б. Повышение концентрации ХТ до 1,75 мас. % (рисунки 3.17в, г) приводит к существенным изменениям. Слоистая структура в таких пленках практически отсутствует. Ее некоторое восстановление происходит при повышении содержания ХТ до 2,1 мас. % (рисунки 3.17д, е).

Детальный анализ морфологии бионаноккомпозитов показывает, что характерным структурным элементом во всех трех случаях являются пластины прямоугольной формы. Они получились наименьшими по размеру и по количеству в пленках с 1 (рисунки 3.17а, б) и 2,1 (рисунки 3.17д, е) мас. % полисахарида в исходных растворах. Самые большие пластины сформировались в случае бионаноккомпозита 1,75ХТ-1,5СП (рисунки 3.17в, г). Он менее других набухал в воде (рисунок 3.11). Это связано со стехиометрическим соотношением ХТ и СП, при котором достигаются наибольшие электростатические взаимодействия между противоположно заряженными компонентами (параграф 1.1.7).

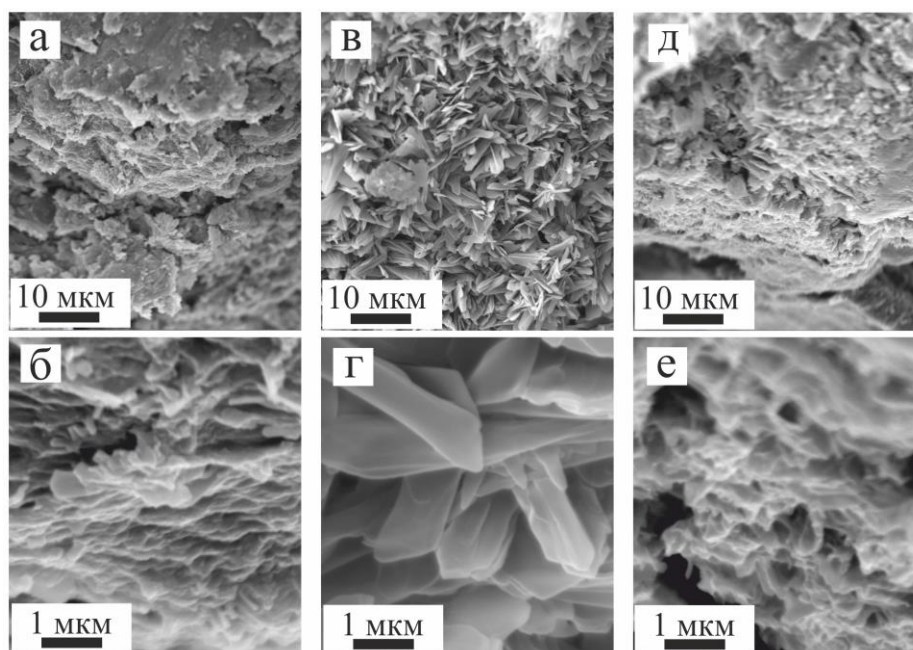


Рисунок 3.17 – СЭМ изображения поперечных сечений бионаноккомпозитных пленок, полученных из растворов с 1,5 мас. % СП и 1 (а, б), 1,75 (в, г) и 2,1 мас. % (д, е) ХТ [100].

Дополнительные особенности структуры пленок выявляются из фотографии на рисунке 3.18, на которой приведено увеличенное изображения пластин. Видно, что они получились достаточно гомогенные по толщине, которая составляет 20–30 нм и показана красными стрелками. Длина пластин достигает нескольких микрон, превышая толщину на 2–3 порядка. При более детальном рассмотрении выявляется наличие «ступенек», отмеченных стрелками синего цвета. По толщине они сравнимы с пластинами. Возможно, они представляют слипшиеся пластины или их формирование проходило в процессе вторичного роста, что привело к слоистой структуре.

Внимание на себя обращает толщина пластин, которая одинакова по всей длине и во всех случаях. Данный факт может объясняться их формированием в режиме самоорганизации, механизм которой рассматривается в параграфе 3.5.1. Структурной единицей пластин, видимо, являются упорядоченная структура толщиной 1,75 нм, выявленная из данных РФА и МУРР (параграф 3.6.3). Если во внимание принять их толщину, равную 20–30 нм (рисунок 3.18), получается, что они могут включать от 11 до 17 структурных единиц. Другими словами, пластины состоят из чередующихся слоев нанопластин СП, разделенных бислоем ХТ.

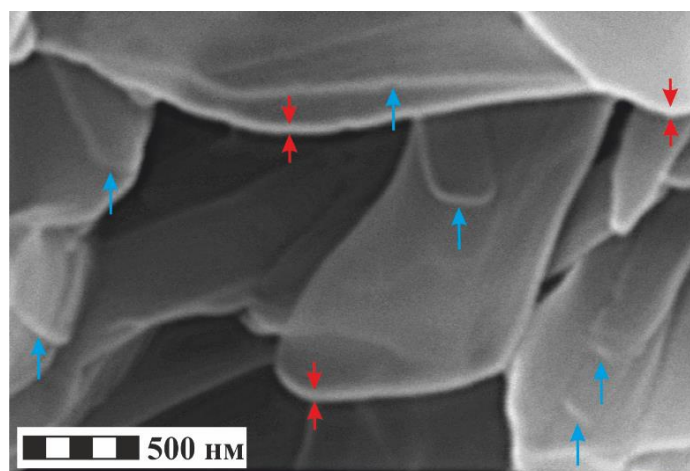


Рисунок 3.18 – СЭМ изображение поперечного сечения бионанокompозитной пленки 1,75ХТ-1,5СП. Синими стрелками отмечены «ступени», красными — толщины в 20–30 нм отдельных пластин [100].

Исследование поверхности пленок выявило на них структуры, по своей форме напоминающие розетки цветов. Их можно видеть на рисунке 3.19, на котором приведены СЭМ снимки образца 1,2ХТ-1,5СП. Диаметр «цветов» достигает 10 мкм. При большем увеличении видно, что они состоят из однородных пластин. Толщина последних составляет порядка 100 нм. Она значительно больше толщины пластин в объеме пленок (рисунок 3.18). Их формирование также может объясняться процессами самоорганизации, но они состоят из значительно большего количества слоев. Формирование таких структур на поверхности пленок ХТ-монтмориллонит в литературе нам не встретилось. Это также можно объяснить принципиальными отличиями в методе формирования бионанокompозитов.

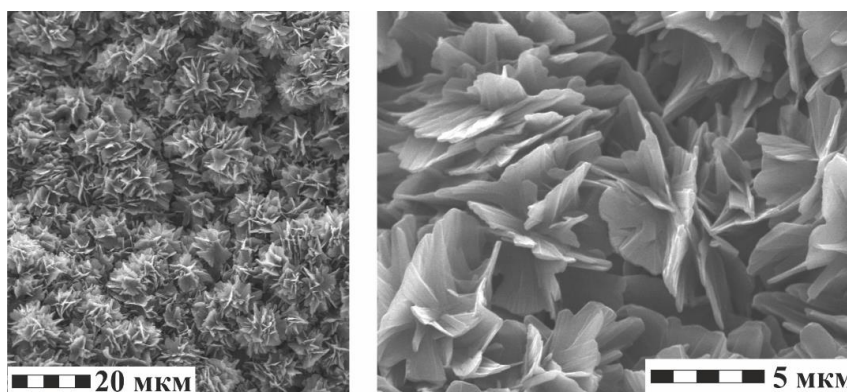


Рисунок 3.19 – СЭМ изображения поверхности пленки 1,2ХТ-1,5СП. Оба снимка сделаны на одном участке при различном увеличении [65].

3.6.5 ИК-спектроскопические свойства

ИК-спектры СП, ХТ и пленки, полученной из раствора с 1,75 и 1,5 мас. % ХТ и СП, соответственно, снятые в диапазоне 4000–400 см⁻¹, приведены на рисунке 3.20. Отнесение полос, показанное на спектре, сделано для глины в соответствии с работой [127], а полисахарида — [116, 128].

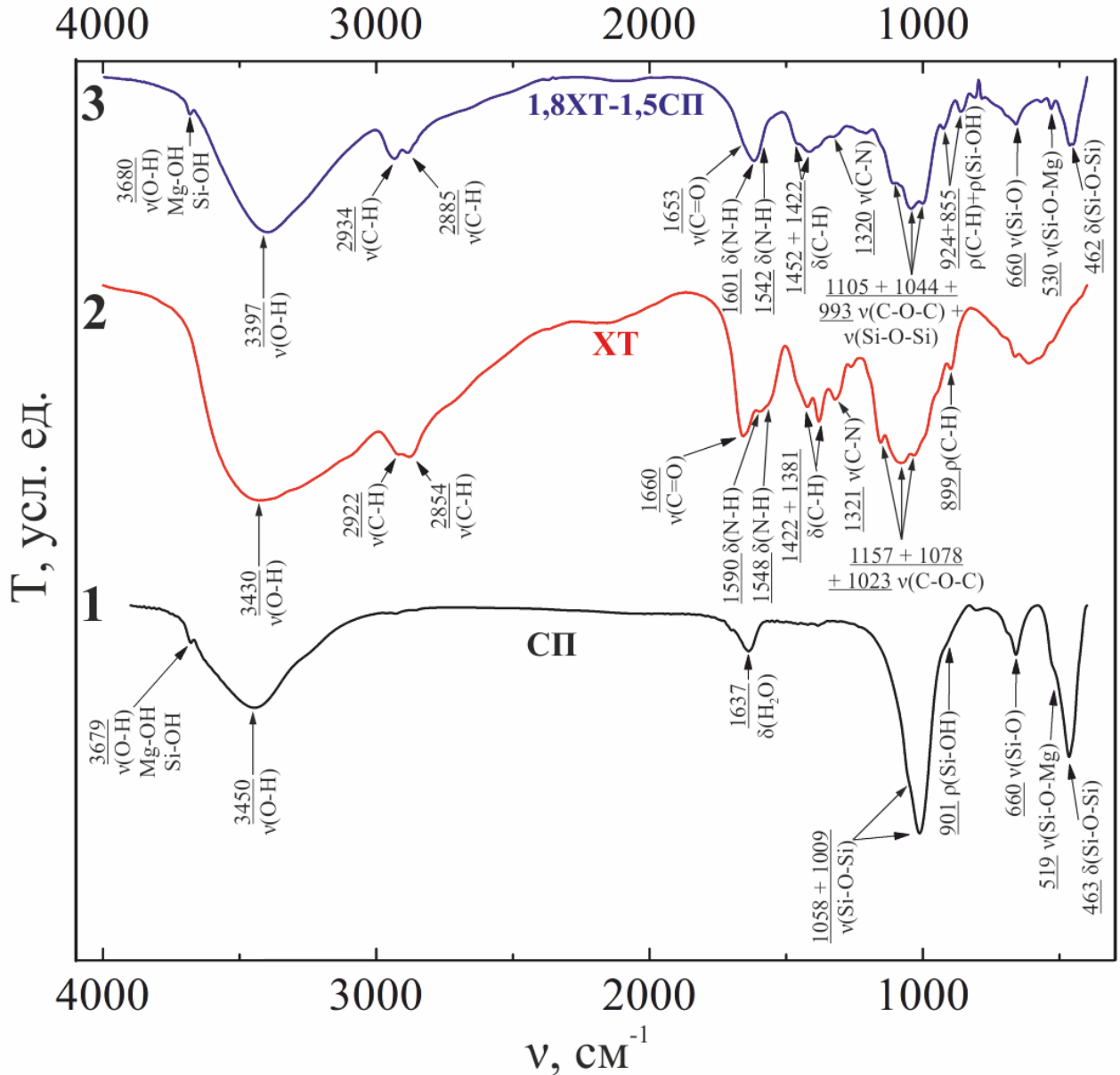


Рисунок 3.20 – ИК-спектры СП (1), ХТ (2) и бионанокompозитной пленки 1,8ХТ-1,5СП (3).

Спектр СП (кривая 1) содержит характеристические полосы поглощения при 3450, 1637, 1009, 901, 660 и 463 см⁻¹. Они характеризуют колебания $\nu(\text{O-H})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{Si-O-Si})$, $\rho(\text{Si-OH})$, $\nu(\text{Si-O})$ в Si-O_4 и $\delta(\text{Si-O-Si})$, соответственно.

Основные полосы поглощения в спектре ХТ (кривая 2) находятся при 3430, 1660 и 1078 см^{-1} . Они обусловлены колебаниями $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=O})$ в $-\text{NHCOCH}_3$ и $\nu(\text{C-O-C})$ соответственно. Наличие полосы $\nu(\text{C=O})$ указывает на присутствие в составе макромолекул ХТ ацетилированных моносахаридных остатков. Широкий пик в диапазоне 1650–1500 см^{-1} раскладывается на две полосы с максимумами при 1590 и 1548 см^{-1} (область спектра 1, рисунок 3.21а). Согласно работе [116], колебания $\delta(\text{N-H})$ аминогруппы $-\text{NH}_2$ находятся в диапазоне 1650–1590 см^{-1} , а $-\text{NH}_3^+$ — 1600–1500 см^{-1} . Наличие двух полос говорит о том, что ХТ включает частично солевую форму.

Влияние метода формирования, предложенного в работе, на спектральные характеристики ХТ в диапазоне 1800–1500 см^{-1} видны из ИК-спектра пленки 2 на рисунке 3.21а. Сопоставление со спектром 1 выявляет некоторые отличия. Полоса колебаний $\delta(\text{N-H})$ аминогруппы $-\text{NH}_2$ смещается в высокочастотную область до 1601 см^{-1} , а полоса $\delta(\text{N-H})$ группы $-\text{NH}_3^+$ практически не изменяет своего положения, оставаясь при 1550 см^{-1} . Солевая форма в этом случае получается с глюконовой кислотой, образующейся при гидролизе ГЛ в соответствии с уравнением на рисунке 3.2.

Спектры пленок ХТ с СП содержат полосы, относящиеся и к ХТ, и к СП. Большинство из них сохраняет свое первоначальное положение. В качестве примера на рисунке 3.20 кривой 3 представлен спектр образца 1,8ХТ-1,5СП. Анализ выявляет отличия в положении полос, характеризующих аминогруппу. Они лучше видны на рисунке 3.21. Полоса $\delta(\text{N-H})$ группы $-\text{NH}_3^+$ смещается в низкочастотную область до 1542 см^{-1} . Ее положение практически не изменяется при дальнейшем увеличении содержания полисахарида в исходных растворах (рисунок 3.21б). Интенсивность при этом заметно возрастает (рисунок 3.21в). Отмеченные изменения указывают на электростатические взаимодействия между $-\text{NH}_3^+$ макромолекул ХТ и отрицательно заряженными нанопластинами СП. Это объясняет причину формирования стабильных пленок.

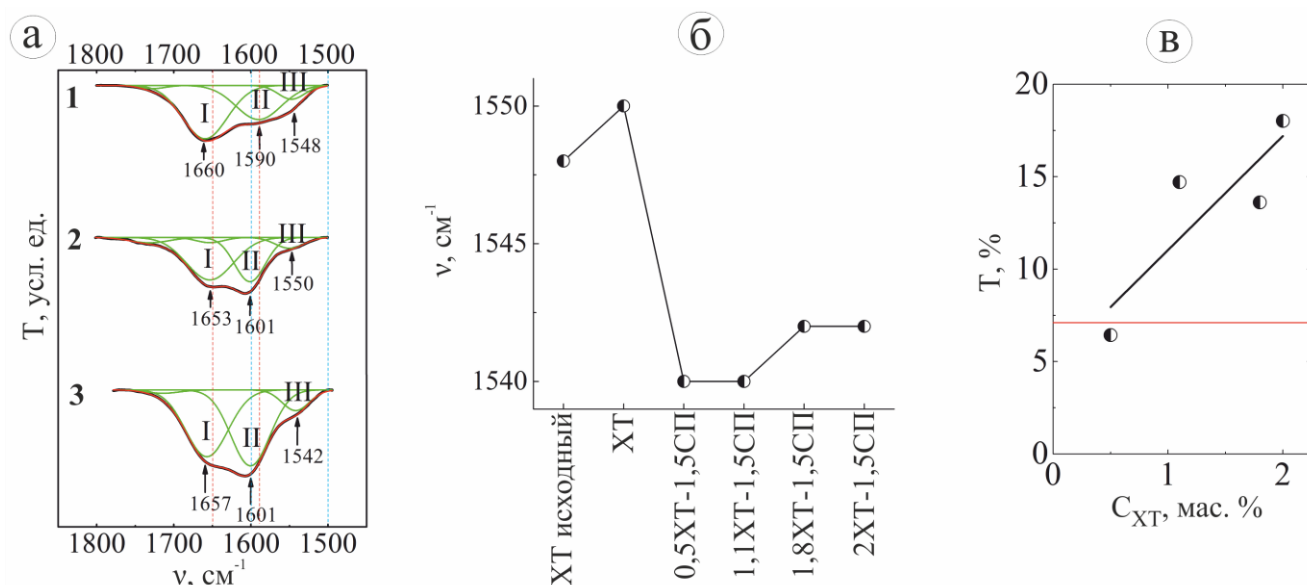


Рисунок 3.21 – (а) Область $1800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектров ХТ (1), пленки ХТ (2) и бионаноккомпозита 1,8ХТ-1,5СП (3). Субкомпоненты, полученные при разложении, включают полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ группы $-\text{NHCOCH}_3$ (I), $\delta(\text{N-H})$ группы $-\text{NH}_2$ (II) и $\delta(\text{N-H})$ группы $-\text{NH}_3^+$ (III). Диапазон $\delta(\text{N-H})$ незаряженных аминогрупп показан красными вертикальными линиями, протонированных — синими [116]. (б) Длина волны полосы $\delta(\text{N-H})$ группы $-\text{NH}_3^+$ (III) для ряда пленок. (в) Зависимость интенсивности поглощения полосы $\delta(\text{N-H})$ группы $-\text{NH}_3^+$ (III) от концентрации хитозана в растворе с 1,5 мас. % глины. Красная линия показывает значение интенсивности поглощения в спектре пленки ХТ без наночастиц.

Стоит также отметить изменения, наблюдающиеся в случае полосы колебаний $\nu(\text{O-H})$ (рисунок 3.20). Она находится спектрах СП и ХТ при 3450 и 3430 см^{-1} соответственно, а в спектре пленки 1,8ХТ-1,5СП — при 3397 см^{-1} (кривая 3, рисунок 3.20). Смещение в сторону низких частот, как считают в [128], можно отнести на счет формирования водородных связей.

Таким образом, спектральные исследования показали, что ХТ и СП при формировании пленок по предложенному методу вступают во взаимодействия. Они включают как электростатическое связывание, так и формирование водородных связей.

3.6.6 Термическое поведение

Результаты, полученные методами ТГА, ДТГА и ДТА, представлены, соответственно, кривыми 1, 2 и 3 на рисунок 3.22. В случае СП (рисунок 3.22а) выявляется две области в диапазонах $20\text{--}200$ (выделено голубым цветом) и 760--

840 °С (выделено серым цветом) с острыми пиками на кривой ДТГА 2 при 71 и 781 °С. Уменьшение массы образца в указанных областях составило 13 и 2 %, соответственно. Согласно данными ДТА (кривая 3) оно характеризуется эндозффектами при 79 и 784 °С. Аналогичное термическое поведение СП описано в работе [129], в которой уменьшение массы в низкотемпературной области объяснили удалением адсорбированной воды, а в высокотемпературной (показано серым цветом) — гидроксильных групп, находящихся на поверхности наночастиц глины.

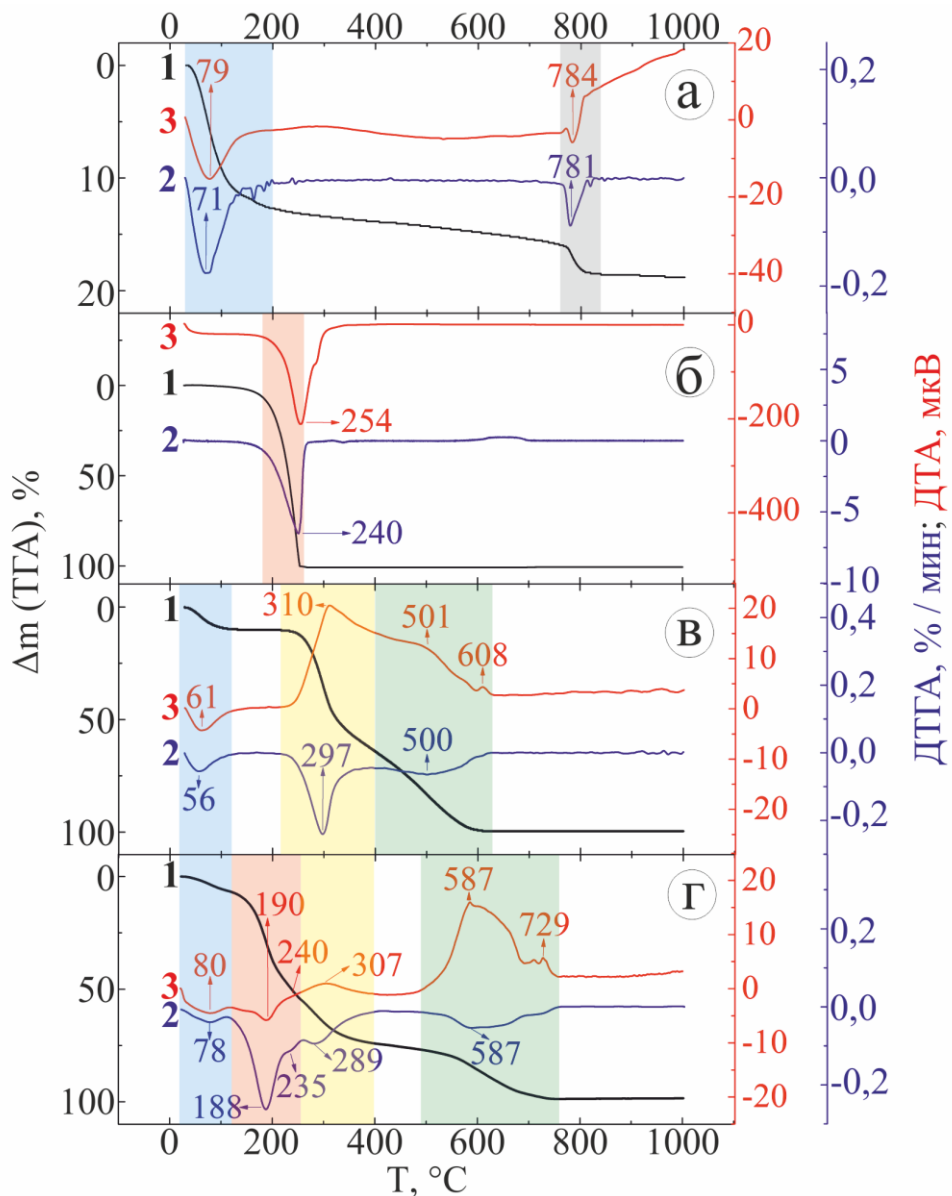


Рисунок 3.22 – Термические свойства исходных СП (а), глицерина (б), ХТ (в) и пленки ХТ (г) по данным ТГА (1), ДТГА (2) и ДТА (3). Голубым цветом показан диапазон испарения воды, серым — удаления гидроксильных групп, розовым — испарения глицерина, желтым и зеленым — начальная и завершающая стадии термоокислительной деструкции ХТ соответственно.

Термическое поведение глицерина представлено на рисунке 3.22б. Из данных ТГА, показанных кривой 1, видно, что полное испарение растворителя происходит в диапазоне 180–260 °С (выделено розовым цветом) с максимумом на кривой 2 при 240 °С. Интенсивный эндоэффект из измерений ДТА находится при 254 °С (кривая 3). Температура кипения чистого глицерина по справочным данным [130] составляет 290 °С. Ее резкое снижение вызывает присутствие даже следовых количеств воды в растворителе. В частности, при добавлении ~ 0,5 % H₂O температура кипения понижается с 290 до 254 °С [130]. По всей видимости, такое количество воды находилось в использованном глицерине.

Термическое поведение ХТ и пленки, сформированной на его основе с добавлением глицерина и лактона, представлено на рисунках 3.22в и г соответственно. Можно выделить несколько температурных областей, выделенных цветом, в которых происходят изменения при нагревании.

1. 20–120 °С, голубой цвет. Наблюдающийся эндотермический эффект в обоих случаях (кривые 3) объясняется удалением слабосвязанной абсорбированной воды (см., например, [101, 131–134]). Потеря массы (кривые 1) для полисахарида составила 10 %, для пленки — 7 %. Отличия можно объяснить разницей в составе, заключающейся в добавлении глицерина и лактона при формировании пленки.

2. 120–255 °С, розовый цвет. Область имеется только в случае пленки, поскольку она содержит глицерин, испаряющийся в этом диапазоне температур (рисунок 3.22б). Однако уменьшение массы (кривая 1, рисунок 3.21г) составило 45 %, что заметно превысило количество введенного глицерина. Данные по калориметрии указывают на сложное термическое поведение. На кривой 3 имеются слабовыраженные эндо- и экзоэффекты при 190 и 240 °С, соответственно. Первый может быть обусловлен испарением глицерина, а второй — разложением глюконовой кислоты, которая плавится при 130–132 °С [135].

Пленки ХТ с глицерином были изучены в работе [101]. Испарение пластификатора наблюдалось в области 200–250 °С. В нашем случае процесс

начинался при 120 °С и завершался при 255 °С, что может быть связано с присутствием глюконовой кислоты.

3. 215–400 °С, желтый цвет. Область в случае ХТ находится в диапазоне 215–400 °С, пленки — 255–400 °С. Уменьшение массы образцов (кривые 1) составило 54 и 25 % соответственно. Значительные различия видны в интенсивности экзоэффекта (кривые 3), который лучше выражен в случае ХТ, но наблюдается практически при одинаковой температуре — 310 °С для ХТ и 307 °С для пленки. Как показано в работах [133, 134, 136], экзоэффект обусловлен началом термоокислительной деструкции полисахарида. Снижение его интенсивности указывает на увеличение стабильности ХТ в этой области.

4. Высокотемпературная область, зеленый цвет. Она имеется в обоих случаях, но изменение массы для ХТ наблюдается в диапазоне 400–630 °С, а пленки — 490–760 °С. Значительное смещение в сторону высоких температур при переходе от ХТ к пленке указывает на повышение термоустойчивости последней. Из данных ТГ (кривые 1) видно, что происходит полный термический распад обоих образцов. Ему отвечают два экзоэффекта (кривые 3) при 501 и 608 °С в случае ХТ и 587 и 729 °С — пленки. При этом экзоэффекты лучше выражены для пленки.

Термическое поведение бионанокompозита, включающего все компоненты, рассмотренные выше, представлено на рисунке 3.23б на примере пленки состава 1,75ХТ-1,5СП. Следует отметить его хорошее сходство с тем, что наблюдалось в случае пленки ХТ, результаты для которой для облегчения сопоставления показаны еще раз на рисунке 3.23а.

1. Область 20–120 °С, голубой цвет. Эндоэффект имеется при 67 °С (кривая 3), а пик на дифференциальной кривой 2 — при 61 °С. Они свидетельствуют об испарении абсорбированной воды, масса которой составила приблизительно 20 % (кривая 1). Это несколько выше ее содержания в СП, ХТ и пленке без глины.

2. Область 120–270 °С, розовый цвет. Уменьшение массы равняется 34 % (кривая 1). Данные по калориметрии, как и в случае пленки ХТ (рисунок 3.23а),

указывают на сложное термическое поведение в этой области. Как видно из вставки слева, на которой область дана в увеличенном виде, наблюдаются слабо выраженные эндоэффект при 197 °С и экзоэффект при 270 °С. Они, как отмечалось выше в случае пленки ХТ, могут быть обусловлены испарением глицерина и разложением глюконовой кислоты соответственно.

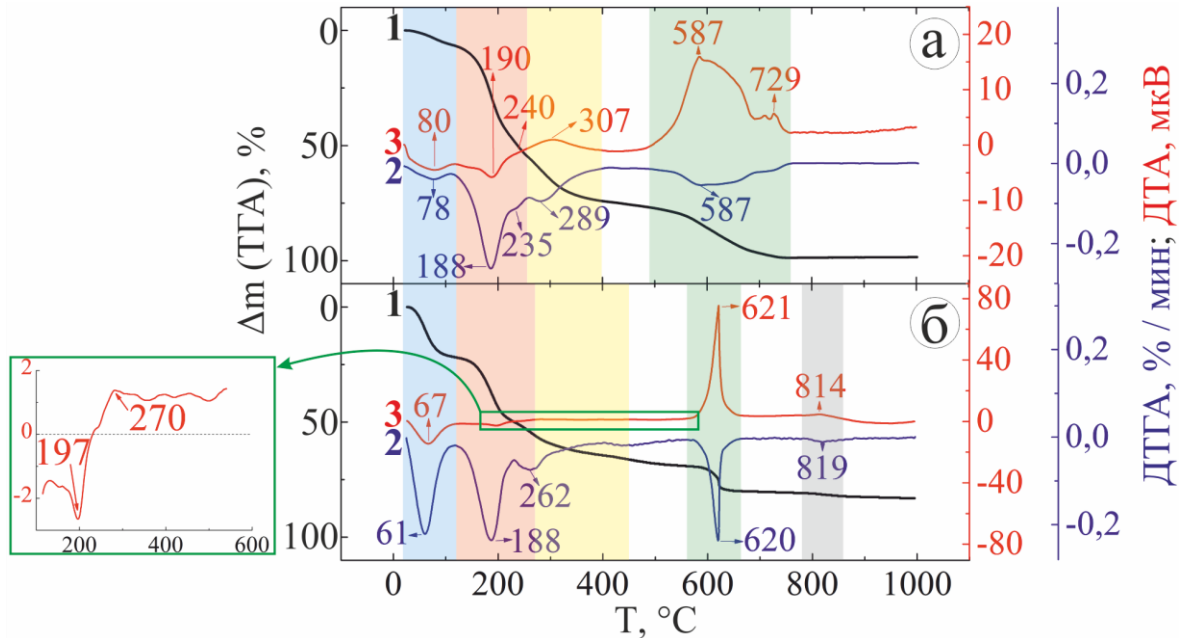


Рисунок 3.23 – Термическое поведение пленки ХТ (а) и бионанокompозита 1,75ХТ-1,5СП (б), исследованных методами ТГА (1), ДТГА (2) и ДТА (3). В областях, отмеченных голубым цветом, происходит испарение воды, розовым — глицерина, серым — гидроксильных групп, желтым и зеленым — две стадии термоокислительной деструкции ХТ. На вставке слева от рисунка (б) изображен увеличенный участок кривой ДТА (диапазон 100–550 °С).

3. Области 270–450 и 560–665 °С, желтый и зеленый цвета. В них происходит термоокислительная деструкция ХТ. Уменьшение массы (кривая 1) составило 15 и 12 %, соответственно. Распад на завершающей стадии проходит более интенсивно, чем на начальной, на что указывают хорошо выраженный экзоэффект при 621 °С (кривая 3) и узкие пики на кривых 2 и 3.

4. Высокотемпературная область, серый цвет. В диапазоне 780–860 °С, как было отмечено выше, происходит удаление гидроксильных групп с поверхности наночастиц. Этот процесс, видимо, сопровождается перекристаллизацией глины, что характеризуется появлением плохо выраженного

экзоэффекта при 814 °С. В результате отжита остается 19 % массы (кривая 1), что соответствует содержанию СП в пленке.

Наиболее заметные отличия в термическом поведении пленок ХТ с СП и без (рисунки 3.23б и а соответственно) проявляются на завершающей стадии термоокислительной деструкции. Соответствующая область в увеличенном виде показана на рисунке 3.24, на котором добавлены данные для пленки, сформированной из раствора с 0,5 мас. % ХТ и 1,5 мас. % СП (кривые 2). Видно, что процесс распада полисахарида, включающий ряд последовательных экзоэффектов (кривая 1, рисунок 3.24б), растянулся с 490 до 760 °С. На ДТГА кривой 1 также имеется несколько плохо разрешимых пиков.

Термоокислительная деструкция пленки ХТ с СП локализуется в более узком температурном диапазоне: 560–700 °С для образца 0,5ХТ-1,5СП (кривые 2) и 560–665 °С для образца 1,75ХТ-1,5СП (кривые 3). Сужение диапазона можно объяснить формированием комплекса ХТ с СП. При этом область термоокислительной деструкции сужается в наибольшей степени при их стехиометрическом соотношении. Термическое поведение становится сходно с тем, которое обычно отмечается в случае кристаллических материалов, имеющих упорядоченную структуру. В случае бионаноккомпозитных пленок была установлена структурная упорядоченность в области стехиометрии из исследований методами РФА и МУРР (параграф 3.6.3), а также электронной микроскопии (параграф 3.6.4), что может объяснять сходство с кристаллами.

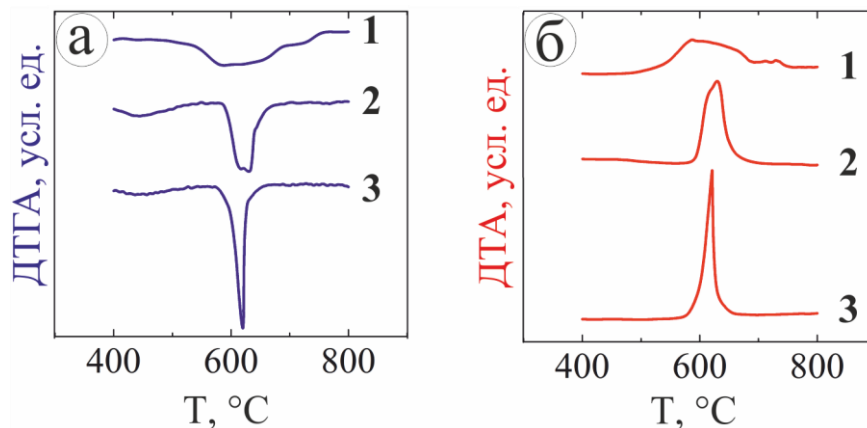


Рисунок 3.24 – Данные ДТГА (а) и ДТА (б) в диапазоне 400–800 °С для пленки ХТ (1) и двух бионаноккомпозитных пленок, полученных из исходных растворов с 1,5 мас. % СП и 0,5 (2) и 1,75 мас. % (3) ХТ.

Термическое поведение бионаноккомпозитов ХТ с глинами было изучено многими авторами в основном с монтмориллонитом. В работах [101, 131, 132], в которых измерения проведены на воздухе, показано, что процесс в отсутствие глицерина проходил в три стадии. На первой, протекающей в диапазоне 20–200 °С, происходило удаление воды, а на последующих двух при 150–450 и 450–700 °С — термоокислительная деструкция ХТ. Отмечено в [101], что смешение ХТ с монтмориллонитом привело к улучшению термостабильности полисахарида. Аналогичный эффект установлен и в нашем случае (рисунок 3.23б). Отличие в положении температурных областей может объясняться разными глинами.

Следует отметить, что в случае пленок ХТ с СП получились более четкие и узкие области разложения полисахарида по данным ДТГА и ДТА (рисунок 3.24), чем в отмеченных выше работах. Различие объясняется методами формирования бионаноккомпозитов. Это приводит к отличиям в структуре и свойствах, которые заключаются в структурной упорядоченной пленок ХТ с СП.

3.6.7 Заключение по результатам исследования пленок хитозана с сапонитом

Проведенное систематическое исследование бионаноккомпозитных пленок, полученных по новому методу, совокупностью физико-химических методов показало, что их формирование, устойчивость, структура и свойства определяются соотношением концентраций полисахарида и наночастиц глины. Выявлена область стехиометричности, в которой число противоположно заряженных групп в ХТ и СП сопоставимо. Такие пленки минимально набухают в воде (рисунок 3.11), обладают повышенной термостабильностью (рисунок 3.23) и имеют наиболее упорядоченную структуру в виде протяженных пластин наноразмерной толщины (рисунок 3.18), которые согласно данным РФА (рисунок 3.14) и МУРР (рисунок 3.15) могут состоять из слоев нанопластин СП в виде «кирпичной кладки», разделенных бимолекулярными слоями макромолекул полисахарида (рисунок 3.10). Такой механизм самоорганизации ХТ с СП, как следует из спектральных исследований (рисунок 3.20), объясняется электростатическими взаимодействиями между противоположно заряженными

группами и, возможно, водородными связями между гидроксильными группами, достигающих максимальной величины при стехиометрическом соотношении концентраций полисахарида и глины.

3.7 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С СЕПИОЛИТОМ

3.7.1 Формирование и устойчивость

Бионаноккомпозитные пленки ХТ с СЕП получались достаточно однородные, визуально сходные с образцами, сформированными с СП. Их устойчивость, как и ранее, была оценена по набуханию в воде. Результаты показаны на рисунках 3.25а и б. В первом случае варьировалось содержание глины, во втором — полисахарида в присутствии 0,5 и 6 мас. % ХТ и СЕП соответственно. Область устойчивых пленок находилась в диапазоне концентраций ХТ 0,1–4,0 мас. % и СЕП 0,5–8,0 мас. %. Образцы с содержанием менее 0,5 мас. % глины и 0,1 мас. % полисахарида распадались в воде. Верхний предел устойчивости не установлен, так как было невозможно приготовить гомогенные растворы с содержанием более 4 мас. % ХТ и 8 мас. % СЕП. Минимум на кривых, соответствующий стехиометрическому соотношению, находится при 0,5 мас. % ХТ и 6 мас. % СЕП в растворе, из которого приготовлены пленки.

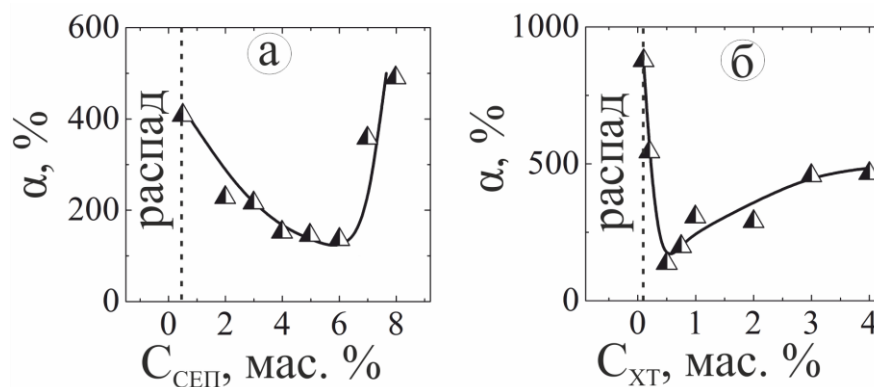


Рисунок 3.25 – Степень набухания пленок, приготовленных из растворов с 0,5 мас. % ХТ (а) и 6 мас. % СЕП (б). На рисунке представлены значения, полученные на вторые сутки после начала испытаний.

Характер зависимости степени набухания от состава пленок на рисунке 3.25 сходен с тем, который наблюдался в случае образцов с СП (рисунок 3.11).

Заметные отличия имеются в положении минимума на кривых и степени набухания в нем. Как отмечено выше, стехиометрическое соотношение достигается при концентрациях ХТ и СЕП 0,5 и 6 мас. % соответственно, а в случае ХТ и СП — 1,75 и 1,5 мас. % СП (рисунок 3.11б). При этом пленки состава 0,5ХТ-6СЕП абсорбировали 136 % воды (рисунок 3.25), а 1,75ХТ-1,5СП — 1,3 % (рисунок 3.11б). Различия хорошо объясняются поверхностным зарядом наночастиц глины, который заметно меньше в случае СЕП (таблица 3.1). Поэтому стехиометрическое соотношение зарядов достигается при меньшем содержании ХТ и большем — СЕП. Кроме того, из-за менее сильных электростатических взаимодействий, чем в случае ХТ и СП, пленки набухали в большей степени, т. е., были менее прочные. Следует отметить также тот факт, что ХТ не формировал гидрогели с СЕП (параграф 3.3).

3.7.2 Механические свойства

Значения модуля Юнга показаны кривыми 1, а относительного удлинения в момент разрыва — 2 на рисунках 3.26а и б в зависимости от содержания ХТ и СЕП соответственно при постоянных концентрациях глины 6 мас. % и полисахарида 0,5 мас. % в формирующем растворе. СЕП в отличие от СП формировал пленки в отсутствие полисахарида. Они получались механически прочные и жесткие. Модуль Юнга составил 770 МПа. Введение ХТ приводило к небольшому уменьшению механической прочности пленок (кривая 1, рисунок 3.26а). Эластичность при этом заметно возрастала. Так, относительное удлинение в момент разрыва пленок СЕП при добавлении 2 мас. % ХТ увеличилось приблизительно в 10 раз (кривая 2, рисунок 3.26а).

Пленка ХТ без наночастиц глины, как уже отмечалось в параграфе 3.6.2, была механически непрочной, но эластичной. Ее относительное удлинение в ходе измерений составило 181 % (рисунок 3.26в). Смешение и последующее увеличение содержания СЕП привело к последовательному увеличению модуля Юнга (кривая 1, рисунок 3.26б) с 0,03 до 956 МПа и уменьшению относительного удлинения в момент разрыва (кривая 2, рисунок 3.26б) со 180 до 2,4 %.

Аналогичная тенденция была установлена в случае СП (параграф 3.3.3). Кроме того, сходным образом менялся характер зависимости напряжения от относительного удлинения — эластичные пленки из одного ХТ (рисунок 3.26в) становились ограниченно пластичными с добавлением СЕП (рисунок 3.26г).

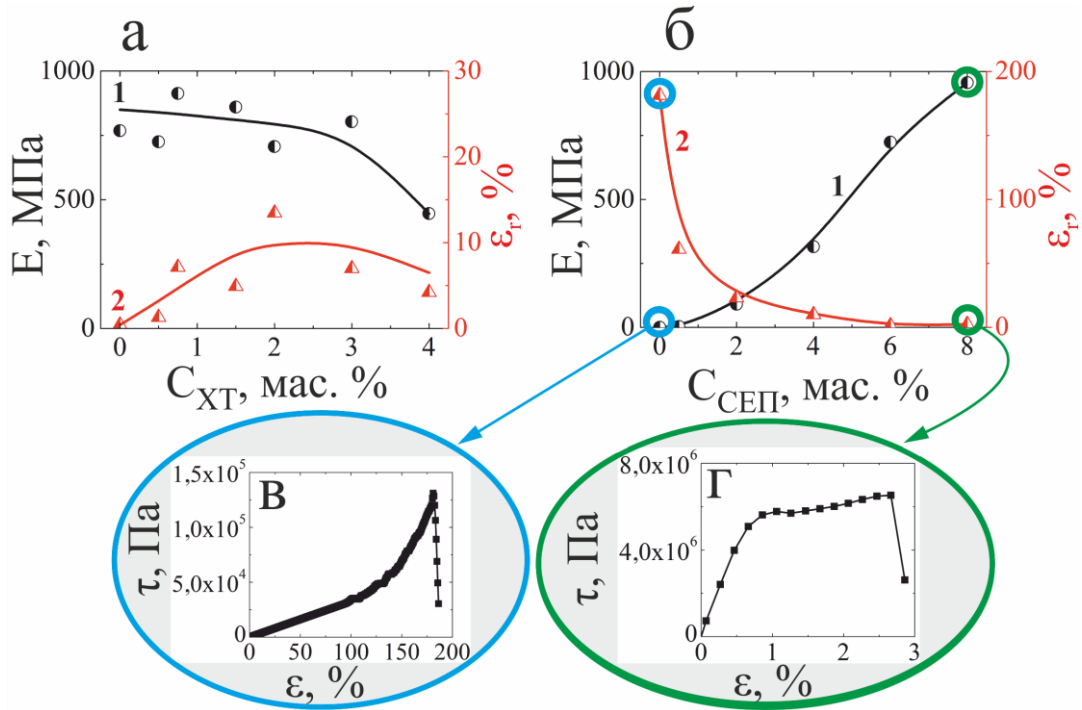


Рисунок 3.26 – Модуль Юнга (1), относительное удлинение в момент разрыва (2) пленок, приготовленных из растворов с 6 мас. % СЕП (а) и 0,5 мас. % ХТ (б). Зависимости механического напряжения от относительного удлинения пленок ХТ (в) и 0,5ХТ-8СЕП (г).

СЕП находит широкое применение (параграф 1.2.3), но статьи по бионаноккомпозитам с ХТ практически отсутствуют. Поиск по базам данных выявил только две работы [133, 137]. Они содержат результаты исследования пленок ХТ-СЕП без пластификатора, полученных стандартным методом смешения растворов. В первой статье [133] изучена зависимость механических свойств бионаноккомпозитов от концентрации ХТ. Механическая прочность возрастала с ростом его содержания. В частности, модуль Юнга увеличился с 1,5 до 5,1 ГПа. В работе [137] исследовано влияние СЕП. Модуль Юнга пленки ХТ, который равнялся 1 ГПа, значительно вырос при добавлении СЕП. Так, для бионаноккомпозита, в составе которого полисахарид и глина находились в соотношении 1:1, он увеличился приблизительно в 4 раза.

Сопоставление полученных в диссертационной работе данных с имеющимися в литературе затруднительно из-за отличий в методах формирования образцов. Можно сравнить только общие закономерности, в частности, воздействие СЕП на механические свойства пленок ХТ и ХТ — пленок СЕП. Добавление глины, как уже отмечалось (кривая 1, рисунок 3.26б), приводило к увеличению механической прочности пленок. Аналогичная закономерность установлена и в работе [137]. Пленки в ней получились значительно более жесткие и менее эластичные в сравнении с исследованными в диссертации. Это объясняется отсутствием пластификатора в составе бионанокompозитов. Его введение обычно приводит к резкому снижению механической прочности пленок [101, 120]. Следует отметить, что в работе [133] наблюдали ее увеличение с ростом концентрации полисахарида в смеси ХТ с СЕП. Такой эффект не установлен в диссертационной работе. Отличие в результатах не установлено.

3.7.3 Рентгенофазовый анализ

Данные для ХТ (кривая 1, рисунок 3.27) рассмотрены выше в параграфе 3.6.3. Рентгенограммы СЕП, полученного от поставщика (кривая 2), диспергированного с помощью ультразвукового диспергатора (кривая 3) и диспергированного с добавлением глицерина (кривая 4), приведены на рисунке 3.27. На них во всех трех случаях имеется интенсивный рефлекс, относящийся к плоскости (110) [138], при $7,51^\circ$ для исходного СЕП (кривая 2), $7,28^\circ$ диспергированного (кривая 3) и $7,25^\circ$ диспергированного с добавлением пластификатора (кривая 4). Смещение рефлекса указывает на небольшие изменения в структуре глины. Кроме того, на рентгенограммах в диапазоне $10\text{--}43^\circ$ виден ряд пиков, которые свидетельствуют о его кристалличности. Их положения согласуются с результатами работ [133, 139].

Рентгенограмма бионанокompозита стехиометрического состава 0,5ХТ-6СЕП изображена в виде кривой 5. На ней видны рефлексы, которые можно отнести только к СЕП. Они располагаются практически на том же месте, что и на кривых 3 и 4. Отсутствие изменений указывает на то, что полисахарид не

оказывает воздействия на структуру глины. С другой стороны, рефлексы, которые видно на рентгенограмме ХТ до смешения с СЕП (кривая 1) при $10,5^\circ$ и $20,1^\circ$, отсутствуют на кривой 5. Следовательно, при формировании бионанокompозита не произошла кристаллизация полисахарида.

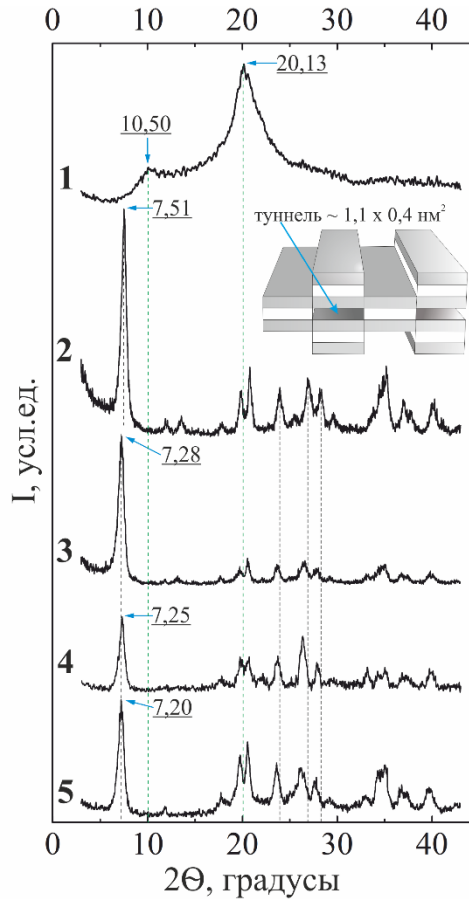


Рисунок 3.27 – Рентгенограммы РФА исходных ХТ (1), СЕП (2), диспергированного СЕП без пластификатора (3) и с добавкой 2 мас. % глицерина (4), а также бионанокompозита 0,5ХТ-6СЕП (5). Положения рефлексов на рентгенограммах указаны в градусах. На рисунке приведено схематичное изображение нанофибриллы СЕП.

Исследования пленок ХТ-СЕП методом РФА проведено в работе [133]. Показано, что рентгенограммы бионанокompозита и исходных СЕП и ХТ существенным образом различаются. Смешение привело к уменьшению числа рефлексов, в частности, как и в нашей работе, характеризующих ХТ. Отсутствие некоторых для глины объяснено взаимодействиями СЕП с полисахаридом. Такие изменения не наблюдались в нашем случае.

Таким образом, данные РФА показывают, что ХТ не оказывает заметного воздействия на СЕП. Кроме того, при формировании бионанокompозита в режиме

самоорганизации не происходит его кристаллизация, как отмечалось в случае систем с плоскими наночастицами СП (кривые 3 и 4, рисунок 3.14). Отличия могут объясняться слабыми электростатическими взаимодействиями полисахарида с наночастицами СЕП и возможно фибриллярной геометрией последних.

3.7.4 Морфология

СЭМ снимки поперечного среза пленки, приготовленной из раствора с 0,5 мас. % ХТ и 6 мас. % СЕП, которая меньше других набухала в воде, представлены на рисунке 3.28 при двух разных увеличениях. Видно, что она имеет слоистую структуру. Стоит отметить, что это обнаружено во всех образцах с СЕП. Слоистая структура пленки на рисунке 3.28а составлена из волнистых микроразмерных блоков, которые в свою очередь также состоят из слоев (рисунок 3.28б). В последнем случае хорошо различимы нанофибриллы глины. Они ориентированы в плоскости пленки, что, видимо, и определяет слоистую структуру.

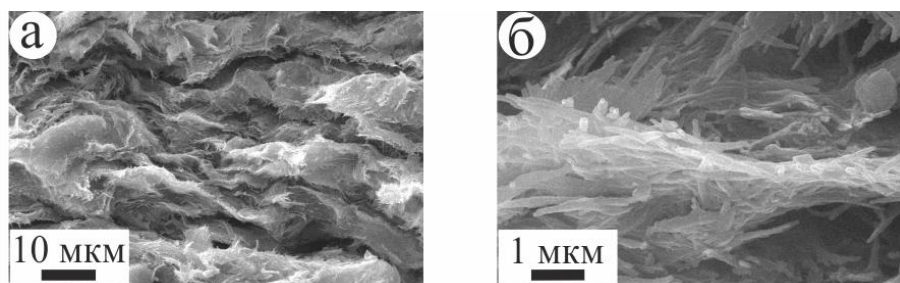


Рисунок 3.28 – СЭМ снимки поперечного сечения бионанокompозитной пленки, сформированной из раствора с 0,5 мас. % ХТ и 6 мас. % СЕП.

Морфология пленок ХТ с СЕП, полученных методом слияния растворов без добавки пластификатора, изучалась в работе [137]. Установлено, что они, как и в нашем случае, имели слоистую структуру. Это было объяснено способностью ХТ формировать слоистые пленки. Авторы не приняли во внимание роль СЕП, поскольку не получили изображений с хорошим разрешением.

Сопоставление СЭМ снимков бионанокompозитов на основе ХТ с СЕП (рисунок 3.28) и с СП (рисунок 3.17) показывает, что между ними имеется сходство, заключающееся в слоистой структуре пленок. Однако в случае СЕП не

достигнут тот же уровень структурной упорядоченности, как в бионаноккомпозитах ХТ с СП. Различие может объясняться разницей в плотности зарядов на поверхности наночастиц глины (таблица 3.1). Электростатические взаимодействия между противоположно заряженными полисахаридом с наночастицами имеют важное значение в процессе самоорганизации, что особенно явно проявилось при формировании гидрогелей (параграф 3.3).

3.7.5 Термическое поведение

Термогравиметрические данные для СЕП приведены на рисунке 3.29а. Можно выделить три области уменьшения массы, находящиеся в диапазонах 20–100, 275–580 и 750–920 °С. Схожее термическое поведение СЕП описано в работе [63]. Сходство также имеется с СП, в случае которого отсутствовала вторая область (рисунок 3.22а). Первая область, находящаяся в диапазоне 20–200 °С, получилась более широкая, а третья (диапазон 760–840 °С) — более узкая. Потеря массы СЕП (рисунок 3.29а) в отмеченных выше областях составила 10, 5 и 3 %, соответственно. Согласно работе [63], первые две (выделены голубым цветом) обусловлены удалением адсорбированных молекул воды, а третья (обозначена серым цветом) — гидроксильных групп с внешней поверхности нанопибрилл глины.

Результаты термогравиметрического исследования глицерина и ХТ показаны на рисунках 3.29б и в соответственно. Их анализ опускается, поскольку он подробно сделан в параграфе 3.6.6.

Термогравиметрические данные для бионаноккомпозитной пленки 0,5ХТ-6СЕП приведены на рисунке 3.29г. В соответствии с ними можно отметить следующие температурные области убыли массы, выделенные цветом:

1. 20–100 °С, голубой цвет. В данной области, как и в случае бионаноккомпозита с СП (рисунок 3.23б), происходит удаление слабосвязанной абсорбированной воды в результате дегидратации как СЕП, так и ХТ, на что указывает небольшой эндоэффект при 35 °С. Уменьшение массы составило 1 %.

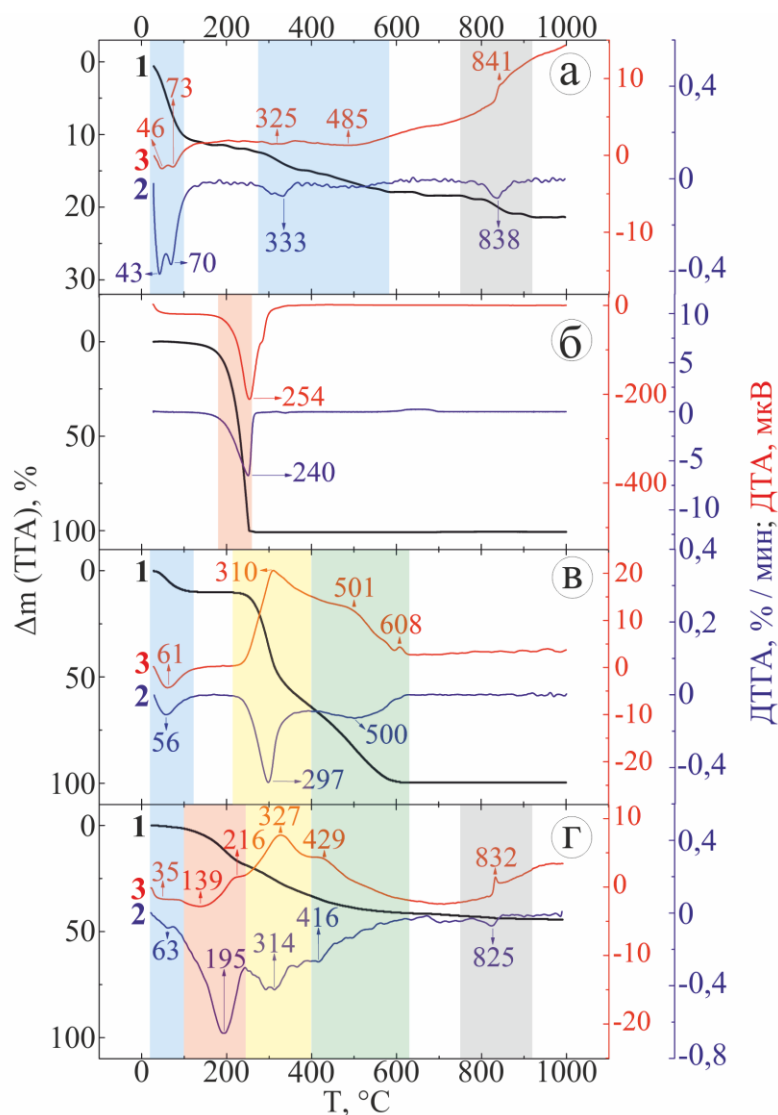


Рисунок 3.29 – Термическое поведение СЕП (а), глицерина (б), ХТ (в) и бионанокompозита 0,5ХТ-6СЕП (г), исследованное методами ТГА (1), ДТГА (2) и ДТА (3). Детали обсуждаются в тексте.

2. 100–250 °С, розовый цвет. Наблюдающиеся эндоэффект при 139 °С и экзоэффект при 216 °С объясняются испарением глицерина (рисунок 3.29б) и разложения глюконовой кислоты, что отмечалось ранее в параграфе 3.6.6. Кроме того, в данной области может происходить удаление воды, сильно связанной с глицерином и глиной. Уменьшение массы составило приблизительно 19 %.

3. 250–400 и 400–650 °С, желтый и зеленый цвета, соответственно. Области находятся практически в тех же диапазонах температур, что и в случае ХТ (рисунок 3.29в). В них наблюдается постепенная убыль массы в результате термического разложения ХТ (кривая 1, рисунок 3.29г). Это обсуждалось в параграфе 3.6.6. Однако отнести уменьшение массы бионанокompозита,

составившее 22 %, только на счет одного полисахарида нельзя, так как его содержание равнялось приблизительно 6 %. Помимо термического разложения ХТ в этих областях согласно термограмме на рисунке 3.29а происходит удаление сильносвязанной воды из СЕП, хотя соответствующие эндоэффекты на кривой 3 (рисунок 3.29г) отсутствуют. Они, по всей видимости, перекрываются двумя более выраженными экзоэффектами, которые обусловлены термоокислительной деструкцией полисахарида. Как можно видеть из сопоставления с кривой 3 на рисунке 3.29в, температура начальной термодеструкции ХТ сместилась в область высоких температур с 310 до 327 °С, а завершающей — в низкотемпературную с 501 до 429 °С. Во втором случае понижение составило более 70 °С, что указывает на существенное уменьшение термостабильности полисахарида в бионанокompозите с СЕП.

4. 750–920 °С, серый цвет. Область находится в том же диапазоне, что и на термограмме СЕП (рисунок 3.29а). Она характеризуется экзотермическим эффектом при 832 °С, обусловленным удалением гидроксильных групп с поверхности наночастиц СЕП [63]. Их масса составила 3 %, а уменьшение массы в целом — 45 %. Оставшиеся 55 % можно отнести на счет содержания СЕП в бионанокompозите.

Термические свойства полисахарида и его пленочных бионанокompозитов с СЕП изучены в работе [133]. Результаты сопоставимы с тем, что получено в диссертационной работе. Например, авторы указанной работы отметили аналогичное уменьшение термостабильности ХТ после смешения с СЕП.

Сопоставление термического поведения бионанокompозитов с СЕП (рисунок 3.29г) и СП (рисунок 3.23б) показывает, что смешение ХТ с наночастицами глины сказывается на термостабильности полисахарида, но различным образом. Она возросла в бионанокompозитах с СП, но ухудшилась с СЕП. Причиной различия в термическом поведении может являться, как уже отмечалось выше, разница в поверхностном заряде (таблица 3.1) наночастиц, определяющим взаимодействие с полисахаридом.

3.7.6 Заключение по результатам исследования пленок хитозана с сепиолитом

Из рассмотрения результатов по формированию, устойчивости, структуре и свойствам бионанокompозитных пленок ХТ с СЕП выявляется достаточно хорошее соответствие с тем, что отмечалось для ХТ и СП. Определяющим в обоих случаях явилось соотношение концентраций полисахарида и наночастиц глины. Пленки в области стехиометричности минимально набухали в воде (рисунок 3.25), что указывает на максимальную устойчивость. Однако сопоставление выявило и ряд заметных отличий. К их числу относится значительная разница в концентрациях, при которых отмечалось стехиометрическое соотношение, существенно большее набухание пленок ХТ-СЕП (рисунок 3.25), их меньшая структурированность (рисунок 3.28) и термическая устойчивость (рисунок 3.29). Отмеченные отличия достаточно хорошо объясняются различием в поверхностном заряде наночастиц СЕП и СП (таблица 3.1). Он имеет важное значение в формировании пленок, проходящем в режиме самоорганизации, а также устойчивости вследствие их прямой зависимости от электростатических взаимодействий.

3.8 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Пленки ХТ с ОУНТ, как и гидрогели (параграф 3.4), изготовлены с добавлением КС. Они получались однородные и механически прочные. Результаты исследования, представленные на рисунке 3.30, опубликованы в работе [65]. Видно, что введение ОУНТ приводит к росту механической прочности пленок, которые становятся менее эластичными. Модуль Юнга при введении всего 0,2 мас. % ОУНТ в формирующий раствор увеличился с 6,3 до 53,5 МПа (рисунок 3.30а), а относительное удлинение в момент разрыва уменьшилось с 22,1 до 12,3 % (рисунок 3.30б).

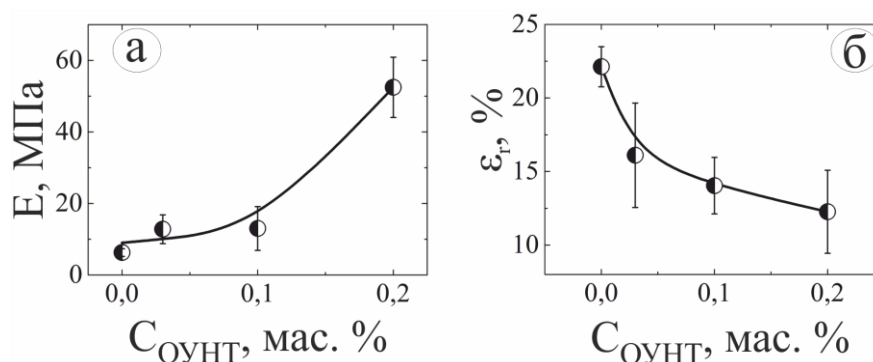


Рисунок 3.30 – Модуль Юнга (а) и относительное удлинение в момент разрыва (б) пленок от концентрации ОУНТ в формирующем растворе, содержащем 1,25 мас. % ХТ и 1,25 мас. % КС [65]. Показаны средние значения из трех измерений.

Увеличение механической прочности пленочных материалов при добавлении ОУНТ хорошо известно. В качестве примера может служить работа [103], в которой проведены исследования с пленками ХТ и УНТ. Они были сформированы без введения пластификатора. Авторы также отметили, что добавка 0,2 мас. % УНТ привела к увеличению модуля Юнга с 1,1 до 1,3 ГПа и уменьшению относительного удлинения с 49,5 до 36,1 %. Отличия в численных значениях с данными диссертационной работы объясняются различием в составах и методах изготовления пленок.

Возрастание механической прочности бионаноккомпозитных пленок было также установлено при смешении ХТ с СП и СЕП (параграфы 3.6.2 и 3.7.2, соответственно). Необходимо отметить, что воздействие ОУНТ проявлялось при более низких концентрациях, чем наночастиц глины. Отличия объясняются разницей в соотношении геометрических размеров. В случае ОУНТ отношение длины к диаметру существенным образом превосходит аналогичный параметр для наночастиц СП и СЕП. Исследование пленок ХТ с ОУНТ показало важную роль геометрии наночастиц в механических свойствах бионаноккомпозитов.

3.9 ПЛЕНКИ ХИТОЗАНА С МИКРОЧАСТИЦАМИ ЛАТЕКСА

3.9.1 Устойчивость пленок

Микрочастицы латекса имели сферическую форму. Их диаметр равнялся ~ 360 нм. Они были заряжены отрицательно за счет карбоксильных групп,

находящихся на поверхности. Пленки из одного латекса не образовывались. Их удалось получить только при добавлении 0,25 мас. % ХТ. Устойчивость пленок, как и ранее, была оценена по набуханию в воде. Результаты приведены на рисунке 3.31.

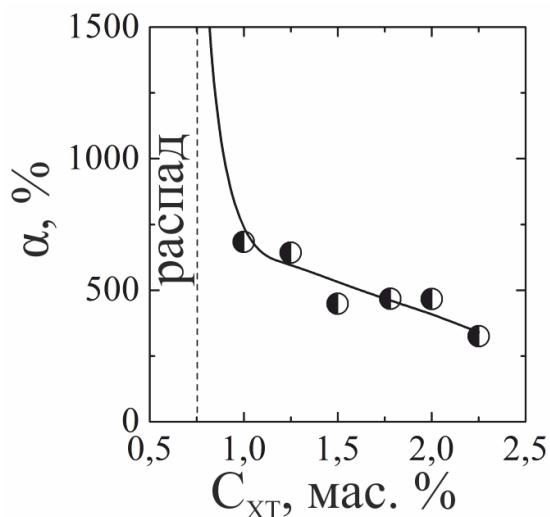


Рисунок 3.31 – Степень набухания пленок, содержащих 10 мас. % латекса, от концентрации ХТ.

Граница начала формирования устойчивых пленок находится между 0,75 и 1,0 мас. %. При более высоком содержании полисахарида наблюдается монотонное уменьшение степени набухания с увеличением его концентрации. Минимум на кривой, соответствующий стехиометрическому соотношению противоположно заряженных компонентов, в исследуемом диапазоне концентраций отсутствует. Возможное объяснение заключается в невысокой плотности зарядов на поверхности латекса. Поэтому оно не было достигнуто.

3.9.2 Морфология

Морфологические особенности пленок ХТ с латексом выявляются из СЭМ изображений, приведенных на рисунке 3.32, для двух образцов с разным содержанием полисахарида и при разном увеличении. В случае пленки с содержанием ХТ, равным 0,25 мас. %, микрочастицы латекса находятся на некотором — иногда значительном — расстоянии друг от друга (рисунки 3.32б и в). Это объясняет отсутствие у них устойчивости.

Пленки, сформированные при большем содержании ХТ, имеют, как видно из фотографий на рисунке 3.22г и д, слоистую структуру. Микрочастицы латекса находятся в контакте друг с другом (рисунок 3.32е). Более плотная упаковка обусловлена уменьшением электростатического отталкивания между ними за счет нейтрализации зарядов противоположно заряженными макромолекулами полисахарида. Это объясняет устойчивость пленок. Следует отметить гексагональную упаковку микрочастиц, наблюдающуюся в обоих случаях (рисунок 3.32в и е). Упорядоченная структура, выраженная в наибольшей степени при большей концентрации ХТ, указывает на самоорганизацию в системе.

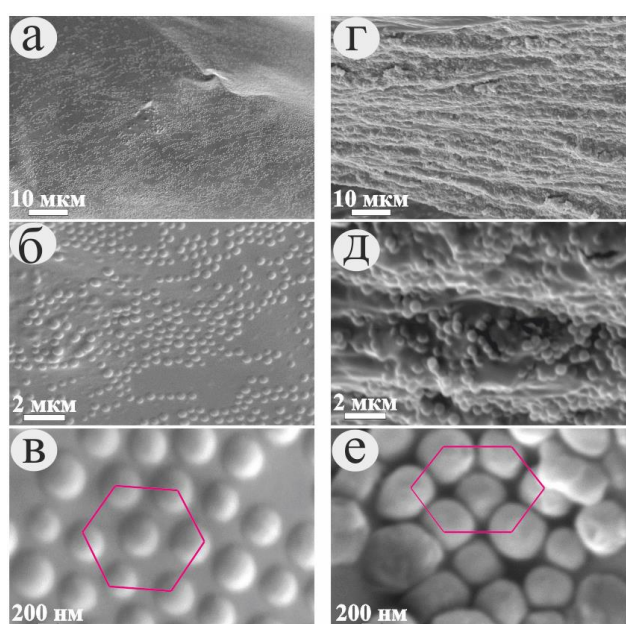


Рисунок 3.32 – СЭМ изображения поперечных сечений пленок, сформированных из растворов с 10 мас. % латекса и 0,25 (а-в) и 1,75 мас. % (г-е) ХТ. На снимках в и е красными линиями показана гексагональная упаковка микрочастиц латекса.

3.9.3 Механические свойства

Результаты исследования механических свойств пленок ХТ с латексом показаны на рисунке 3.33. Видно, что их прочность резко увеличивается с возрастанием содержания полисахарида в формирующем растворе с 0,5 до 2,25 мас. %. Так, модуль Юнга вырос с 0,02 до 12 МПа (рисунок 3.33а), а напряжение в момент разрыва пленки — с 0,1 до 2 МПа (рисунок 3.33б). При этом они становятся более жесткими (рисунок 3.33в). Относительное удлинение в момент разрыва уменьшается с 85 до 25 %.

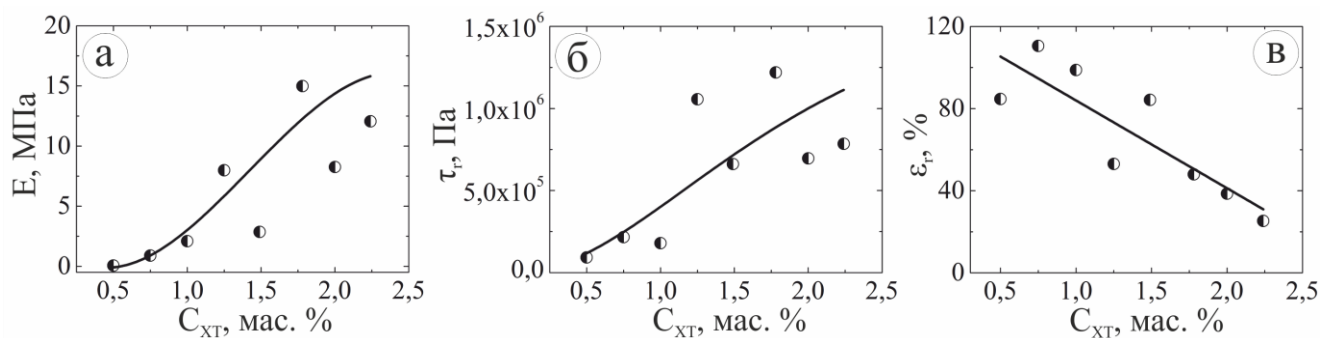


Рисунок 3.33 – Зависимость модуля Юнга (а), напряжения (б) и относительного удлинения в момент разрыва (в) пленок, приготовленных из растворов с содержанием латекса 10 мас. %, от концентрации в них ХТ.

3.9.4 Механизм образования

Приведенные результаты по формированию пленок ХТ с латексом показывают, что предложенный метод, в котором полисахарид постепенно заряжается в растворе противоположно заряженных частиц, может применяться также и в случае микрочастиц. Это говорит о его универсальности. Формирование пленок проходит также в режиме самоорганизации (рисунок 3.32). Они обладают высокой устойчивостью (рисунок 3.31). По механическим характеристикам пленки ХТ с латексом (рисунок 3.33) близки к тем, которые были получены с СП и СЕП. Следует отметить тот факт, что, размеры наночастиц и макромолекул сопоставимы, а в случае микрочастиц латекса различие составляет порядки величин. Соответственно, механизмы формирования пленок различаются. Можно предполагать, что макромолекулы в системах с латексом выполняют роль связующих мостиков. Они сорбируются на поверхности соседних микрочастиц разными сегментами за счет электростатических взаимодействий, что приводит к их связыванию в единую, механически устойчивую систему. Ее, видимо, можно представить в виде шариков, соединенных тонкими веревочками. При увеличении числа последних – макромолекул хитозана – прочность и жесткость возрастают.

3.10 ЗАЩИТНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

ХТ находит широкое применение в различных областях благодаря физико-химическим свойствам и биологической активности. Это было рассмотрено в литературном обзоре. Важным достоинством ХТ является бактерицидное

действие, что позволяет применять его при создании материалов пищевого и медицинского назначения без введения токсичных добавок [140, 141]. Сохранение данного свойства в бионаноккомпозитах с наночастицами глины было проверено с помощью стандартного диско-диффузионного метода. Он заключается в определении зоны отсутствия роста (ЗОР) микроорганизмов вокруг тестируемого материала в виде диска, накладываемого на питательный слой из агара с предварительно нанесенной тест-культурой микроорганизмов.

Результаты исследования пленки ХТ и двух бионаноккомпозитов 1ХТ-0,5СП и 1ХТ-0,5СЕП приведены на рисунке 3.34а. Видно, что в случае полисахарида наблюдается ингибирование роста микроорганизмов, как, например, показано на рисунке 3.34б. Это находится в полном согласии с многочисленными литературными данными (см., например, [140, 141]). Наличие ЗОР не было установлено при тестировании бионаноккомпозитных пленок. Осмотр образцов показал, что под пленками рост микроорганизмов отсутствовал. Они не проникали под нее и с краев. На этом основании был сделан вывод о локальном характере бактерицидной активности бионаноккомпозитов, которая проявлялась только при их непосредственном контакте с микроорганизмами.

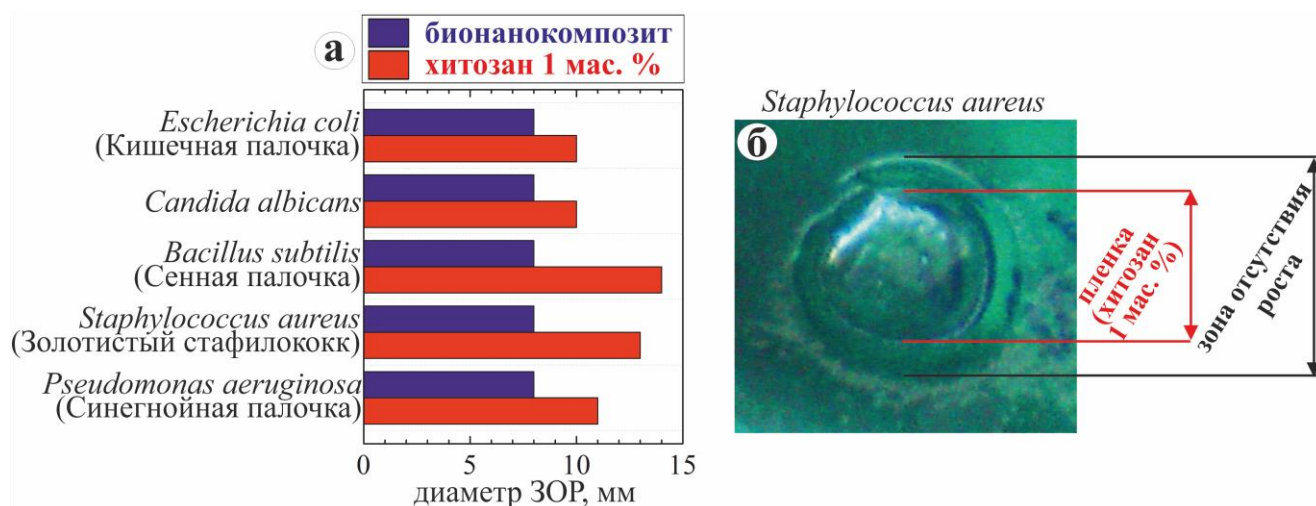


Рисунок 3.34 – (а) Диаметры ЗОР микроорганизмов. (б) Определение ЗОР *Staphylococcus aureus* в случае пленки на основе 1 мас. % ХТ.

Бактерицидное действие ХТ проявляется при электростатическом связывании макромолекул с противоположно заряженной поверхностью клеток микроорганизмов [140, 141]. Сорбированный полисахарид, как и все

аминсодержащие вещества, препятствует их нормальному функционированию и вызывает гибель. Его бактерицидное действие хорошо выражено в экспериментах с разными тест-культурами микроорганизмов (рисунок 3.34). Отсутствие ЗОР в случае бионанокompозитных пленок объясняется ассоциацией макромолекул ХТ с наночастицами глины за счет электростатических взаимодействий. Связывание, как показано в экспериментах по набуханию (параграфы 3.5.2 и 3.7.1), препятствует выходу полисахарида. Поэтому его бактерицидное действие отмечено только под пленками, для которых возможен контакт с микроорганизмами.

Локальное проявление активности можно отнести к числу достоинств бионанокompозитов, так как компоненты не выходят, а соответственно они не внедряются и не загрязняют контактирующий материал или продукт. Их защитное действие было проверено на ряде фруктов и овощей. При этом на их поверхность бионанокompозитные пленки на основе ХТ наносились в виде исходного раствора при достижении такой вязкости, при которой осаждение компонентов практически останавливалось (см. параграф 3.5.1). Нанесенный раствор переходил в гелеобразное состояние, а после высыхания образовывалась пленка. Она плотно прилегала ко всей поверхности продукта. Для сравнения служила стандартная упаковка из полиэтилена.

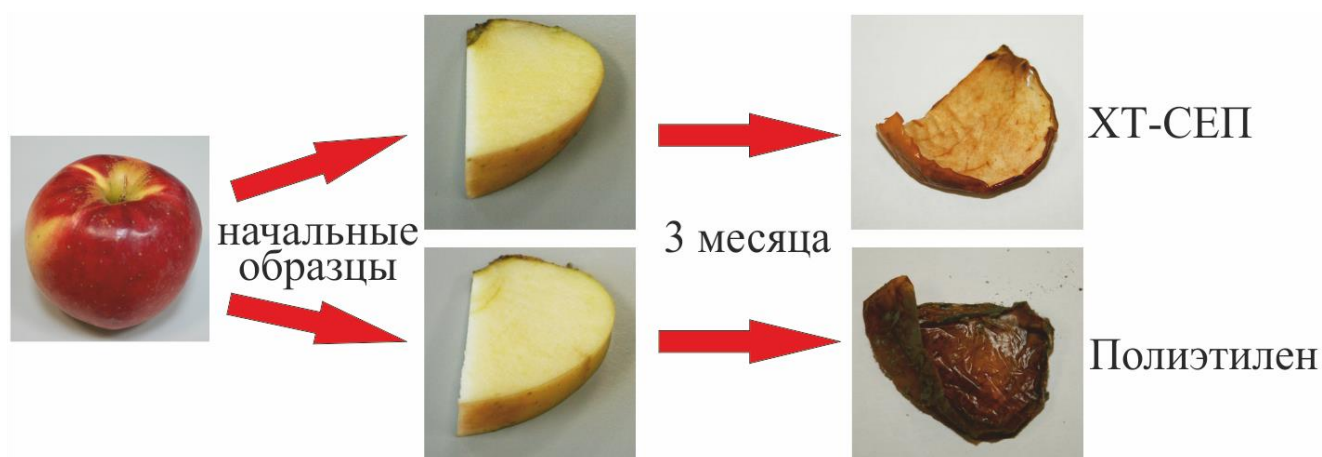


Рисунок 3.35 – Фотографии кусочков яблока, закрытых пленками из ХТ с СЕП и полиэтилена, в начале эксперимента и через три месяца.

На рисунке 3.35 показаны снимки кусочков яблока, покрытые пленкой из ХТ с СЕП и полиэтиленом, перед началом эксперимента и через 3 месяца. Как

можно видеть, контрольный образец сгнил, что типично для продуктов, оставленных на такой длительный срок. Другой кусочек яблока с нанесенной пленкой ХТ с СЕП несколько подсох из-за испарения воды, но не сгнил. Это означает, что полисахарид предотвратил развитие микроорганизмов на поверхности образца, обеспечив его сохранность на протяжении длительного времени.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод формирования гомогенных хитозановых бионаноккомпозитов, применимый для получения как гидрогелей, так и пленок с наночастицами различной природы, геометрии и плотности поверхностного заряда. Он основан на самоорганизации хитозана с отрицательно заряженными наночастицами в растворе при постепенно усиливающимся электростатическим взаимодействиям, регулируемым зарядением полисахарида *in situ*. Показана применимость метода также для систем с микрочастицами на примере латекса с карбоксильными группами.

2. Сформированы гидрогели и пленки по разработанному в диссертационной работе методу и проведено систематическое изучение их нано/микроразмерной структуры, морфологии и свойств совокупностью физико-химических методов: электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, реологии, растяжения до разрыва пленок, степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом.

3. Исследовано фазовое поведение в смесях хитозана с наночастицами глин (сапонита и сепиолита), выявившее условия образования однородного гидрогеля. Установлено, что плотность поверхностного заряда наночастиц имеет определяющее значение в формировании гидрогелей, которые получены только в случае сапонита с высокой плотностью заряда. Выяснено, что желирование вызвано образованием трехмерной сетчатой структуры из фибрилл ХТ с наночастицами.

4. Проведено систематическое изучение условий формирования однородных пленок хитозана с наночастицами различной природы и микрочастицами латекса в режиме самоорганизации. Установлено, что максимально устойчивые, механически прочные, термостабильные и упорядоченные структуры образуются при стехиометрическом соотношении противоположно заряженных групп в полисахаридах и наночастицах. При этом пленки имеют слоистую структуру,

наиболее выраженную в случае наночастиц с наибольшей плотностью зарядов на поверхности.

5. Предложен механизм самоорганизации хитозана с наночастицами при регулируемом зарядении полисахарида. Постепенно усиливающиеся электростатические взаимодействия приводят к ориентации макромолекул вдоль поверхности наноразмерных частиц, связыванию с ней и формированию фибрилл в случае гидрогелей и слоистой структуры в пленках.

6. Показано, что пленки из хитозана с наночастицами глины, нанесенные на поверхность яблок по методу, развитому в диссертационной работе, замедляют испарение влаги и препятствуют развитию микроорганизмов за счет бактерицидного действия полисахарида, что позволяет применить их для сохранения продуктов питания на протяжении длительного времени.

Список литературы

1. Hirano S. Chitin and chitosan // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry / S.S. Chadwick. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 471–481.
2. Winterowd J.G., Sandford P.A. Chitin and chitosan // Food polysaccharides and their applications / A.M. Stephen. New York, 1995. P. 441–462.
3. Углеводы и их обмен // Основы биохимии: учеб. для хим. и биол. спец. пед. ун-тов – 3-е изд., перераб. и доп. / Ю.Б. Филиппович. М.: Высш. шк., 1993. С. 299–362.
4. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. Chitosan – a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications // Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36, N 8. P. 981-1014.
5. Aranaz I., Mengibar M., Harris R., Panos I., Miralles B. and others. Functional characterization of chitin and chitosan // Curr. Chem. Biol. 2009. Vol. 3, N 2. P. 203–230.
6. Kumar M.N.V.R., Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A.J. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, N 12. P. 6017–6084.
7. Dutta P.K., Dutta J., Tripathi V.S. Chitin and chitosan: chemistry, properties and applications // J. Sci. Ind. Res. 2004. Vol. 63, N 1. P. 20–31.
8. Mathur K.N., Narang K.C. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals // J. Chem. Educ. 1990. Vol. 67, N 11. P. 938–942.
9. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соровский образовательный журнал 2001. Т. 7, № 1. С. 51–56.
10. No K.H., Meyers P.S. Preparation and characterization of chitin and chitosan - review // J. Aquat. Food Prod. T. 1995. Vol. 4, N 2. P. 27–52.
11. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / К.Г. Скрябин, Г.А. Вихорева, В.П. Варламов. М.: "Наука", 2002. 360 с.
12. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications // Prog. Polym. Sci. 2006. Vol. 31, N 7. P. 603–632.

13. Kurita K. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans // *Mar. Biotechnol.* 2006. Vol. 8, N 3. P. 203–226.
14. Shchipunov Y., Ivanova N., Silant'ev V. Bionanocomposites formed by in situ charged chitosan with clay // *Green Chem.* 2009. Vol. 11, N 11. P. 1758–1761.
15. Shchipunov Y. Bionanocomposites: green sustainable materials for the near future // *Pure Appl. Chem.* 2012. Vol. 84, N 12. P. 2579–2607.
16. Varum K.M., Smidsrod O. Structure-property relationship in chitosans // *Polysaccharides* / S. Dumitriu. NY: CRC Press, 2004. P. 625–642.
17. Kumirska J., Weinhold X.M., Czerwicka M., Kaczycski Z., Bychowska A. and others. Influence of the chemical structure and physicochemical properties of chitin- and chitosan-based materials on their biomedical activity // *Biomedical engineering, trends in materials science* / N.A. Laskovski. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. P. 25–65.
18. Kumar M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications // *React. Funct. Polym.* 2000. Vol. 46, N. 1. P. 1–27.
19. Гафуров Ю.М. ХИТОЗАН: СВОЙСТВА, ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ / Ю.М. Гафуров. Владивосток: Дальнаука, 2011. 136 с.
20. Wu T., Zivanovich S., Draughon F.A., Conway S.W., Sams E.C. Physicochemical properties and bioactivity of fungal chitin and chitosan // *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53, N 10. P. 3888–3894.
21. Roberts G.A.F. Chitin chemistry / G.A.F. Roberts. London: Macmillan Educ., 1992. 368 p.
22. Peniche C., Arguelles-Monal W., Goycoolea F.M. Chitin and chitosan: major sources, properties and applications // *Monomers, polymers and composites from renewable resources* / M.N. Belgacem, A. Gandini. Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 517–542.
23. Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K. and others. Structural diversity of chitosan and its complexes // *Carbohydr. Polym.* 2000. Vol. 41, N 3. P. 237–247.
24. Maniukiewicz W. X-ray diffraction studies of chitin, chitosan, and their derivatives // *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and*

- applications / S.-K. Kim. Boca Raton, FL, US: CRC Press, Taylor & Francis, 2011. P. 83–94.
25. Ogawa K., Hirano S., Miyanishi T., Yui T., Watanabe T. A new polymorph of chitosan // *Macromolecules*. 1984. V. 17, N 4. P. 973–975.
26. Sannan T., Kurita K., Iwakura Y. Studies on chitin, 2. Effect of deacetylation on solubility // *Makromol. Chem.* 1976. Vol. 177, N 12. P. 3589–3600.
27. Ravindra R., Krovvidi K.R., Khan A.A. Solubility parameter of chitin and chitosan // *Carbohyd. Polym.* 1998. V. 36, N 2/3. P. 121–127.
28. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan // *Polymer*. 1999. Vol. 40, N 25. P. 7029–7032.
29. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma C.P. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34, N 7. P. 641–678.
30. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // *Усп. физ. Наук*. 1997. Т. 167, № 2. С. 113–128.
31. Azeredo H.M.C., de Britto D., Assis O.B.G. Chitosan edible films and coatings - a review // *Chitosan: Manufacture, Properties, and Usage* / Samuel P.Davis. Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 179–194.
32. Хайруллин Р.З., Куликов С.Н., Тихонов В.Е., Степнова Е.А., Лопатин С.А. и др. Зависимость растворимости хитозана от молекулярной массы и значения рН среды // *Вестник Казанского Технологического Университета*. 2010. № 7. С. 148–152.
33. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors // *Appl. Clay. Sci.* 2005. V. 28, N 1/4. P. 199–208.
34. Sorlier P., Denuziere A., Viton C., Domard A. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan // *Biomacromolecules*. 2001. Vol. 2, N 3. P. 765–772.
35. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // *Успехи Химии*. 1982. Т. 51, № 9. С. 1447–1483.

36. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. Полиэлектролиты в решении экологических проблем // Успехи Химии 1991. Т. 60, № 3. С. 595–602.
37. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи Химии 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
38. Piculell L., Lindman B. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant, and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences // *Adv. Colloid Interfac.* 1992. Vol. 41. P. 149–178.
39. Formation and properties of clay-polymer complexes / B.K.G. Theng. Oxford, UK: Elsevier B.V., 2012. 511 p.
40. Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites // *Science*. 1997. Vol. 277, N 5330. P. 1232–1237.
41. Lagaly G., Ogawa M., Dekany I. Clay mineral – organic interactions // *Developments in Clay Science* / F. Bergaya, G. Lagaly. Elsevier, 2006. P. 435–505.
42. Братская С.Ю. Полислоино и ковалентно привитые функциональные покрытия на основе полисахаридов для предотвращения бактериальной адгезии // *Вестник ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 84–92.
43. Kabanov A.V., Kabanov V.A. Interpolyelectrolyte and block ionomer complexes for gene delivery: physico-chemical aspects // *Adv. Drug. Deliver. Rev.* 1998. Vol. 30, N 1/3. P. 49–60.
44. Зезин А.Б., Эльцефо Б.С., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Калюжная Р.И. и др. Интерполимерные комплексы – биосовместимые полимерные материалы и проблема тромборезистентности // *Химико-Фармацевтический Журнал*. 1987. Т. 7, № 21. С. 788–801.
45. Кабанов В.А., Петров Р.В., Хаитов Р.М. Успехи использования полимеров в иммунологии / Л.А. Ерлыкин. М.: "Знание", 1986. 48 с.
46. Кабанов В.А. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам // *ВМС. Серия А*. 2004. Т. 46, № 5. С. 759–782.
47. Shchipunov Y., Postnova I. Water-soluble polyelectrolyte complexes of oppositely charged polysaccharides // *Compos. Interface*. 2009. Vol. 16, N 4. P. 251–279.

48. Zhao R., Torley P., Halley P.J. Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bio-nanocomposites // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43, N 9. P. 3058–3071.
49. Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Авраменко В.А., Юдаков А.А., Юхкам А.А. и др. Полисахариды в процессах водоподготовки и переработки сточных вод различного состава // *Вестник ДВО РАН*. 2006. №. 5. С. 47–56.
50. Handbook of layered materials / M.S. Auerbach, A.K. Carrado, K.P. Dutta. NY: CRC Press, 2004. 38 p.
51. Developments in clay science: formation and properties of clay-polymer complexes / B.K.G. Theng. Amsterdam: Elsevier, 2012. 511 p.
52. Guggenheim S., Martin R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees // *Clay. Clay Miner.* 1995. Vol. 43, N 2. P. 255–256.
53. Uddin F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals // *Metall. Mater. Trans. A*. 2008. Vol. 39, N 12. P. 2804–2814.
54. Johnston T.C. Probing the nanoscale architecture of clay minerals // *Clay Miner.* 2010. Vol. 45, N 3. P. 245–279.
55. Chivrac F., Pollet E., Averous L. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays // *Mat. Sci. Eng. R*. 2009. Vol. 67, N 1. P. 1–17.
56. Utracki L.A. Clay-containing polymeric nanocomposites / L.A. Utracki. Shawbury, UK: Rapra Technology, 2004. 434 p.
57. Wilson M.J. Rock-forming minerals. Sheet silicates: clay minerals / M.J. Wilson. London: The Geological Society, 2013. 736 p.
58. Vogels R.J.M.J., Kloprogge J.T., Geus J.W. Catalytic activity of synthetic saponite clays: effects of tetrahedral and octahedral composition // *J. Catal.* 2005. Vol. 231, N 2. P. 443–452.
59. Developments in clay science: handbook of clay science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. Amsterdam: Elsevier, 2006. 622 p.

60. Щипунов Ю.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В. Самоорганизация в системе хитозан-наночастицы глины, регулируемая зарядением макромолекул полисахарида. 1. Гидрогели // Коллоидный Журнал. 2012. Т. 74, № 5. С. 654–662.
61. Alvarez A. Sepiolite: properties and uses // *Developments in sedimentology. Section VI. Palygorskite-sepiolite: occurrences, genesis and uses* / A.Singer, E.Galan. Elsevier, 1984. P. 253–287.
62. U.S. Geological Survey. 2012 minerals yearbook. Spain advanced release. – 2014. – URL: <http://minerals.usgs.gov> (дата обращения: 05.05.2015).
63. *Developments in palygorskite-sepiolite research: a new outlook on these nanomaterials* / A. Singer, E. Galan. Oxford, UK: Elsevier, 2011. 500 p.
64. Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays // *Clay Miner.* 1996. Vol. 31, N 4. P. 443–453.
65. Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Ha C.S., Shchipunov Y. Chitosan bionanocomposites prepared in the self-organized regime // *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87, N 8. P. 793–803.
66. Brydson J.A. *Plastics materials* / J.A. Brydson. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 899 p.
67. *Polymer nanocomposites* / Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu. Cambridge, England: CRC Press, 2006. 594 p.
68. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T. and others. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam // *J. Polym. Sci. A.* 1993. Vol. 31, N 4. P. 983–986.
69. Okada A., Usuki A. The chemistry of polymer-clay hybrids // *Mat. Sci. Eng. C.* 1995. Vol. 3, N 2. P. 109–115.
70. Yano K., Usuki A., Okada A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films // *J. Polym. Sci. A.* 1997. Vol. 35, N 11. P. 2289–2294.
71. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Mat. Sci. Eng. R.* 2000. Vol. 28, N 1/2. P. 1–63.

72. Schmidt D., Shah D., Giannelis E.P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002. Vol. 6, N 3. P. 205–212.
73. Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K., Cassagnau P. and others. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites // *Polymer*. 2010. Vol. 51, N 15. P. 3321–3343.
74. Sinha Ray S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28, N 11. P. 1539–1641.
75. Koo J.H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications* / O. Manasreh. N.Y.: McGraw-Hill, 2006. 134 p.
76. Fischer H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications // *Mat. Sci. Eng. C*. 2003. Vol. 23, N 6/8. P. 763–772.
77. Singh Nalwa H. *Polymeric nanostructures and their applications* / H. Singh Nalwa. Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers, 2007. 450 p.
78. Pandey J.K., Raghunatha Reddy K., Pratheep Kumar A., Singh R.P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites // *Polym. Degrad. Stabil.* 2005. Vol. 88, N 2. P. 234–250.
79. *Bio-inorganic hybrid nanomaterials: strategies, syntheses, characterization and applications* / E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y. Lvov. Weinheim; Chichester: Wiley-VCH; John Wiley, 2008. 503 p.
80. Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19, N 10. P. 1309–1319.
81. Ojijo V., Sinha Ray S. Processing strategies in bionanocomposites // *Prog. Polym. Sci.* 2013. Vol. 38, N 10/11. P. 1543–1589.
82. Reddy M.M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S.K., Mohanty A.K. Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities // *Prog. Polym. Sci.* 2013. Vol. 38, N 10/11. P. 1653–1689.
83. van Es, M.A. *Polymer-Clay Nanocomposites: the importance of particle dimensions: proefschr. ... dr. Techn. Univ. Delft* / M. A. van Es. – Amsterdam, 2001. – 228 p.

84. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Пер. с япон. А.В. Хачояна, под ред. Л.Н. Патрикеевой. – М.: БИНОМ, 2008. – 134 с.
85. Theng B.K.G. Developments in clay science: formation and properties of clay-polymer complexes / B.K.G.Theng. Oxford, UK: Elsevier, 2012. 511 p.
86. Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials / G. Decher, J.B. Schlenoff. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 524 p.
87. Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L. Thermal processing of starch-based polymers // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34, N 12. P. 1348–1368.
88. Postnova I., Silant'ev V., Kim M.H., Song G.Y., Kim I. and others. Hyperbranched polyglycerol hydrogels prepared through biomimetic mineralization // Colloid. Surface. B. 2013. Vol. 103, N 1. P. 31–37.
89. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. London: Academic Press, 1990. 908 p.
90. Shchipunov Y., Karpenko T., Krekoten A. Hybrid organic–inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing // Compos. Interface. 2005. Vol. 11, N 8/9. P. 587–607.
91. Shchipunov Y., Karpenko T.Y., Krekoten A.V., Postnova I. Gelling of otherwise nongelable polysaccharides // J. Colloid Interf. Sci. 2005. Vol. 287, N 2. P. 373–378.
92. Schexnailder P., Schmidt G. Nanocomposite polymer hydrogels // Colloid Polym. Sci. 2009. Vol. 287, N 1. P. 1–11.
93. Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H. Hydrogels in pharmaceutical formulations // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2000. Vol. 50, N 1. P. 27–46.
94. Gong J.P., Osada Y. Soft and wet materials: from hydrogels to biotissues // High solid dispersions / M. Cloitre. NY: Springer Berlin Heidelberg, 2010. P. 203–246.
95. Филиппова О.Е. "Восприимчивые" полимерные гели // ВМС. Серия С. 2000. Т. 42, № 12. С. 2328–2352.
96. Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications // Adv. Drug. Deliver. Rev. 2002. Vol. 54, N 1. P. 3–12.
97. Croisier F., Jerome C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering // Eur. Polym. J. 2013. Vol. 49, N 4. P. 780–792.

98. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/deswelling properties // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14, N 16. P. 1120–1124.
99. Zhou H.Y., Jiang L.J., Cao P.P., Li J.B., Chen X.G. Glycerophosphate-based chitosan thermosensitive hydrogels and their biomedical applications // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 117, N 1. P. 524–536.
100. Щипунов Ю.А., Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В. Самоорганизация в системе хитозан-наночастицы глины, регулируемая зарядением макромолекул полисахарида. 2. Пленки // *Коллоидный Журнал.* 2012. Т. 74, № 5. С. 663–672.
101. Lavorgna M., Piscitelli F., Mangiacapra P., Buonocore G.G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. // *Carbohydr. Polym.* 2010 Vol. 82, N. 2. P. 291–298.
102. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications // *Trends Food Sci. Tech.* 2007. Vol. 18, N 2. P. 84–95.
103. Wang S.F., Shen L., Zhang W.D., Tong Y.J. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites // *Biomacromolecules.* 2005. Vol. 6, N 6. P. 3067–3072.
104. Yao H.B., Fang H.Y., Tan Z.H., Wu L.H., Yu S.H. Biologically inspired, strong, transparent, and functional layered organic-inorganic hybrid films // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2010. Vol. 49, N 12. P. 2140–2145.
105. Rhim J.W., Park H.M., Ha C.S. Bio-nanocomposites for food packaging applications // *Prog. Polym. Sci.* 2013. Vol. 38, N 10/11. P. 1629–1652.
106. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И.А. Лавыгина, под. ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. 312 с.
107. Larson G.R. Structure and rheology of complex fluids / G.R. Larson. NY: Oxford university press, 1999. 663 p.
108. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль. М.: Лабиринт, 1994. 369 с.
109. Chen T.N.D., Wen Q., Janmey A.P., Crocker C.J., Yodh G.A. Rheology of soft materials // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2010. Vol. 1. P. 301–322.

110. Winter H.H., Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point // *J. Rheol.* 1986. Vol. 30, N 2. P. 367–382.
111. Felton A.L., O'Donnell B.P., McGinity W.J. Mechanical properties of polymeric films prepared from aqueous dispersions // *Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms* / CRC Press, 2008. P. 105–128.
112. Dziezak J.D. Acids: natural acids and acidulants // *Encyclopedia of food sciences and nutrition (second edition)* / B. Caballero. Oxford: Academic Press, 2003. P. 12–17.
1132. Shchipunov Y., Ivanova N., Sarin S. In situ formation of chitosan hydrogels with anionic polysaccharides // *Mendeleev Communications* 2009. Vol. 19, N 3. P. 149–151.
114. Shchipunov Y., Sarin S., Kim I., Ha C.S. Hydrogels formed through regulated self-organization of gradually charging chitosan in solution of xanthan // *Green Chem.* 2010. Vol. 12, N 7. P. 1187–1195.
115. Yudianti R., Onggo H., Sudirman Saito Y., Iwata T. and others. Analysis of functional group sited on multi-wall carbon nanotube surface // *The Open Materials Science Journal.* 2011. Vol.9, N 5. P. 242–247.
116. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. Акимова В.М., Пентина Ю.А., Тетерина Э.Г. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 295 с.
117. Sun F., Cha H.R., Bae K., Hong S., Kim J.M. and others. Mechanical properties of multilayered chitosan/CNT nanocomposite films // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. – Vol. 528, N 21. P. 6636–6641.
118. Rhim J.-W., Perry K.W.N.G. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications // *Cr. Rev. Food. Sci.* 2007. Vol. 47, N 4. P. 411–433.
119. Hong S.I., Lee J.H., Bae H.J., Koo S.Y., Lee H.S. and others. Effect of shear rate on structural, mechanical, and barrier properties of chitosan/montmorillonite nanocomposite film // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 119, N 5. P. 2742–2749.
120. Boesel L.F. Effect of plasticizers on the barrier and mechanical properties of biomimetic composites of chitosan and clay // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 115. P 356–363.

121. Ziani K., Oses J., Coma V., Mate J.I. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation // *LWT – Food Science and Technology*. 2008. Vol. 41, N 10. P. 2159–2165.
122. *Developments in Clay Science: handbook of Clay Science* / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. Amsterdam: Elsevier, 2006. 622 p.
123. Yao M., Liu Z.-Y., Kai-Xiong Wang, ong-Jie Sun. Synthesis and characterization of pillared high layer charged synthetic saponite // *J. Porous Mat.* 2004. Vol. 11, N 4. P. 229–238.
124. Yen M.T., Yang J.H., Mau J.L. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells // *Carbohydr. Polym.* 2009. Vol. 75, N 1. P. 15–21.
125. Kumirska J., Czerwicka M., Kaczynski Z., Bychowska A., Brzozowski K. and others. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan // *Mar. Drugs* 2010. Vol. 8, N 5. P. 1567–1636.
126. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, N 20. P. 3774–3780.
127. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / Л.А. Грибов. М.: Издательство МГУ, 1967. 198 с.
128. Gunister E., Pestreli D., Unlu C.H., Atici O., Gungor N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems // *Carbohydr. Polym.* 2007. Vol. 67, N 3. P. 358–365.
129. *Handbook of Layered Materials* / M.S. Auerbach, A.K. Carrado, K.P. Dutta. NY: CRC Press, 2004. 38 p.
130. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетерогенные полиэфиры / С.Р. Рафиков. М.: Изд. Академии наук СССР, 1958. 408 с.
131. Han Y.S., Lee S.H., Choi K.H., Park I. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity // *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. Vol. 71, N 4. – P. 464–467.

132. Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y. and others. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization // *Polym. Degrad. Stabil.* 2005. Vol. 90, N 1. P. 123–131.
133. Darder M., Lopez-Blanco M., Aranda P., Aznar A.J., Bravo J. and others. Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18, N 6. P. 1602–1610.
134. Zohuriaan M.J., Shokrolahi F. Thermal studies on natural and modified gums // *Polymer Testing.* 2004. Vol. 23, N 5. P. 575–579.
135. Краткая химическая энциклопедия / И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1961. 1262 с.
136. de Britto D., Campana-Filho S.P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan // *Thermochimica Acta.* 2007. Vol. 465, N 1/2. P. 73–82.
137. Alcantara A.C.S., Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Polysaccharide-fibrous clay bionanocomposites // *Appl. Clay. Sci.* 2014. Vol. 96. P. 2–8.
138. Chivrac F., Pollet E., Schmutz M., Averous L. Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays // *Carbohydr. Polym.* 2010. Vol. 80, N 1. P. 145–153.
139. Post J.L., Crawford S. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems // *Appl. Clay. Sci.* 2007. Vol. 36, N 4. P. 232–244.
140. Coma V., Martial-Gros A., Garreau S., Copinet A., Salin F. and others. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix // *J. Food Sci.* 2002. Vol. 67, N 3. P. 1162–1169.
141. Куликов С.Н., Тюрин Ю.А., Ильина А.В., Левов А.Н., Лопатин С.А. и др. Антибактериальная активность хитозана и его производных // *Труды БГУ.* 2009. Т. 4, № 1. С. 95–100.

Выражаю благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору, заведующему лабораторией коллоидных систем и межфазных процессов Института химии ДВО РАН Юрию Анатольевичу Щипунову за постоянную поддержку и помощь при выполнении настоящей работы. Глубоко признателен Сергею Александровичу Сарину, к.х.н. Юлии Леонидовне Бурковой, к.х.н. Ирине Васильевне Постновой и всем сотрудникам лаборатории коллоидных систем и межфазных процессов.

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, была получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе: рентгенофазовый анализ выполнен в лаборатории рентгеноструктурного анализа (к.х.н. Т.А. Кайдалова), ИК-спектроскопические исследования проведены в лаборатории электронного строения и квантово-химического моделирования (к.х.н. В.И. Костин), термическое поведение и дзета-потенциал образцов оценены на оборудовании отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности ИХ ДВО РАН (чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, зав. отделом С.В. Гнеденков, к.т.н. Д.В. Машталяр, И.М. Имшинецкий).

Микроскопические исследования проведены на базе отдела электронной микроскопии ННЦМБ ДВО РАН (Д.В. Фомин) и ИХ ДВО РАН (к.х.н. В.Г. Курявый). Бактерицидные свойства бионанокompозитных пленок оценивались в лаборатории продукционной биологии ННЦМБ ДВО РАН (к.б.н. И.А. Беленева).

Искренне признателен д.х.н. Л.А. Земсковой, д.х.н. Н.М. Лапташ, Н.А. Диденко и другим специалистам, принявшим участие в проведении исследований и анализе полученных данных.