

УДК 541.64:547.995.12

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОФИБРИЛЛ ИЗ ХИТИНА РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

© 2023 г. Е. А. Арлакова^а, И. В. Зубров^а, А. М. Бочек^{а,*}, Н. Н. Сапрыкина^а,
Е. М. Иванькова^а, В. К. Лаврентьев^а, В. Е. Юдин^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Изучена кинетика получения наночастиц хитина разного происхождения в реакции кислотного гидролиза. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована закономерность расщепления микрочастиц до наночастиц – наночастиц и выявлены отличия в наночастицах по геометрическим размерам.

DOI: 10.31857/S2308113923700389, EDN: WYTKNZ

В настоящее время предметом активного изучения являются композиты на основе природных и синтетических полимеров, содержащие в своем составе минеральные и органические наночастицы. При введении наночастиц в полимерную матрицу можно существенно улучшать прочностные характеристики полимерных материалов, а также изменять их функциональные свойства (оптические, барьерные и т.д.), повышать термостойкость [1–3]. Многие работы посвящены получению наночастиц (наночастиц, нанокристаллов) из природных полимеров: целлюлозы, хитина и хитозана, фиброина шелка и коллагена [4–11].

Достоинствами природных полисахаридов по сравнению с неорганическими наночастицами можно назвать их воспроизводимость в природе, широкую распространенность, биосовместимость, биоразлагаемость, относительно простой способ добычи, низкую стоимость, а также простоту их химической модификации. Структурные полисахариды в нативном состоянии имеют форму фибрилл, где часть полимера находится в кристаллической фазе, а часть в аморфной. Сегодня для получения наночастиц из природных полисахаридов используют кислотный гидролиз, ТЕМПО-окисление, а в случае хитина – еще и частичное деацетилирование [1]; также применяют обработку полисахаридов ферментами и ионными жидкостями, ультразвуком [12–17].

Материалы из хитозана вследствие высокой гидрофильности полимера при их смачивании водными средами могут терять форму, а прочность и жесткость волокон во влажном состоянии существенно снижается. Для улучшения механических характеристик волокон в растворы хитозана

на предварительно вводят наночастицы хитина. При этом увеличивается вязкость растворов, а прочность пленок и волокон из них повышается в сравнении с пленками и волокнами, полученными из растворов хитозана без добавок [18, 19]. Вместе с тем уменьшается и набухание в воде [19]. При синтезе нановолокон хитозана методом электроформования важными характеристиками являются вязкость, поверхностное натяжение и электропроводность растворов полисахарида [20]. В работе [21] показано, что введение в растворы хитозана наночастиц хитина приводит к увеличению вязкости растворов, изменению их электропроводности и поверхностного натяжения. В результате были получены бездефектные нановолокна. В работах [18, 21] использовались наночастицы хитина фирмы “SRL Mavi Sud” (Италия) с геометрическими размерами: диаметром 10–15 нм и длиной 600–800 нм [21].

Кислотный гидролиз полисахаридов считается наиболее доступной и широко применяемой технологией. В зависимости от способа выделения наночастиц и от источников сырья полисахаридов получают наночастицы (или нанокристаллы) с разными геометрическими размерами и физико-механическими свойствами [1, 22].

Из рассмотренных в работах [18, 21] примеров следует, что размеры наночастиц хитина оказывают влияние на реологические свойства растворов хитозана и потребительские свойства (прочность, набухание в водных средах и т.д.) материалов (композиционных пленок, волокон, губок). Кроме того, от размеров наночастиц хитина зависит концентрация перколяции (перекрытия) нано-

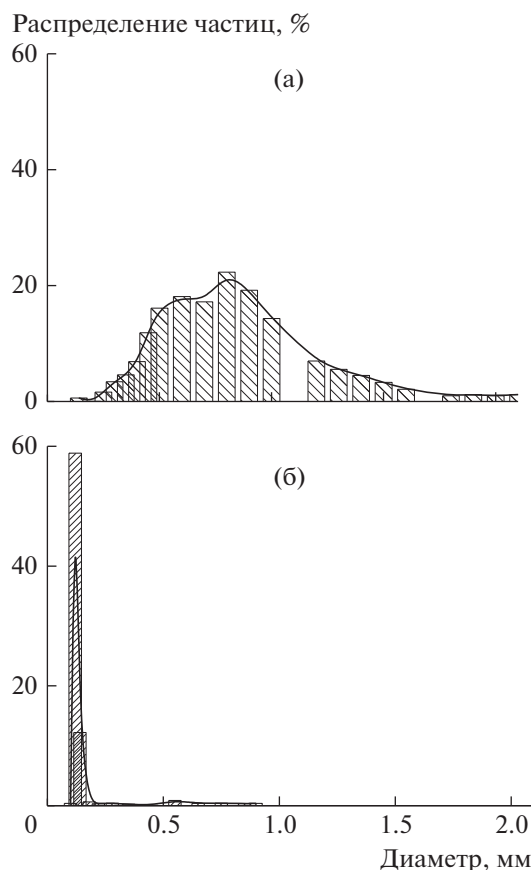


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам исходных порошков хитина I (а) и хитина II (б).

частиц в растворах полисахарида, оказывающих влияние на вязкоупругие свойства растворов.

Таким образом, научный и практический интерес представляют наночастицы хитина различного происхождения, полученные путем кислотного гидролиза, и установление влияния источника происхождения хитина на геометрические характеристики наночастиц.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей получения наночастиц в процессе кислотного гидролиза хитина двух разных источников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс гидролиза исследовали на образцах хитина (I), выделенного из панцирей краба (“Биопрогресс”, Россия), и хитина (II) фирмы “Biolog Herre GmbH” (Германия). Распределение частиц хитина двух образцов по размерам определяли путем просеивания порошков полисахаридов через набор сит с разными размерами пор (рис. 1). Видно, что в образце хитина I размеры частиц варьируются от 0.1 до 2.0 мм, основная доля частиц находится в интервале от 0.5 до 1.0 мм. В образце хитина II наблюдается узкое распре-

деление частиц и преобладают частицы размером от 0.1 до 0.2 мм.

Получение наночастиц осуществляли согласно методике, описанной в работах [23–25]. Навеску хитина заливали раствором соляной кислоты (из расчета на 1 г полимера 30 мл 3N раствора HCl) и при механическом перемешивании выдерживали при температуре 104°C в течение 4 ч. Окончание реакции гидролиза проводили следующим способом. К суспензии добавляли дистиллированную воду, перемешивали в течение 10 мин и центрифугировали при 10000 об/мин. Осадок снова заливали дистиллированной водой, перемешивали и центрифугировали. Операцию повторяли до тех пор, пока pH среды не станет нейтральной (pH 6.5–7.0). Также проверяли на наличие ионов хлора в суспензии качественной реакцией с водным раствором AgNO₃. Влажные наночастицы заливали несколько раз спиртом, затем ацетоном и сушили на воздухе (или в вакуумной сушилке). В процессе гидролиза через 1, 2, 3 и 4 ч отбирали пробы суспензии, промывали осадок до отсутствия ионов хлора и сушили. Полученные образцы наночастиц диспергировали ультразвуком в воде, помещали на предметные

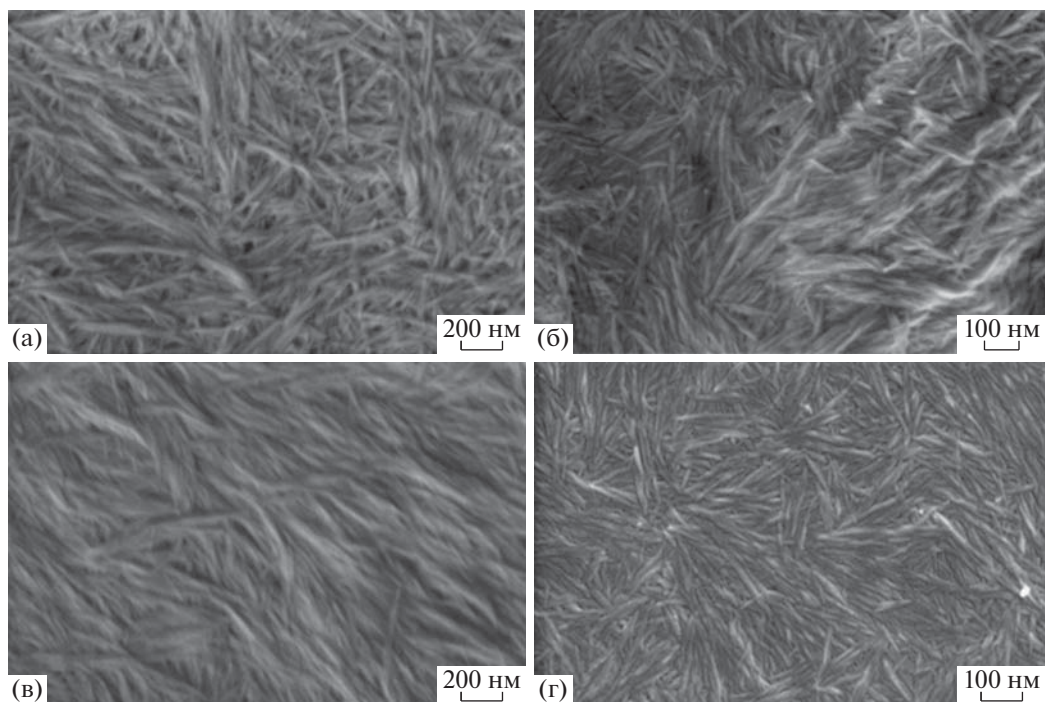


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночитина I, выделенных из реакционной смеси через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

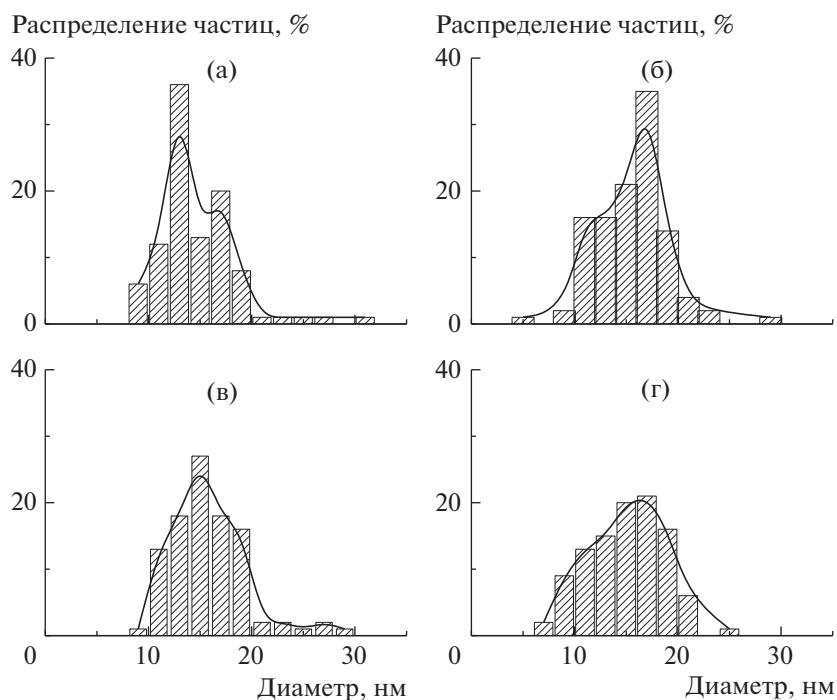


Рис. 3. Гистограммы распределения по диаметру наночитина I, выделенных из реакционной смеси через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

стекла, сушили при комнатной температуре и передавали для анализа.

Электронные микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микро-

скопа “SUPRA 55VP” фирмы “ZEISS” (Германия). Анализ размеров (по диаметру и длине) наночитина проводили с помощью программы “ImageJ” и вручную для электронных микрофотографий.

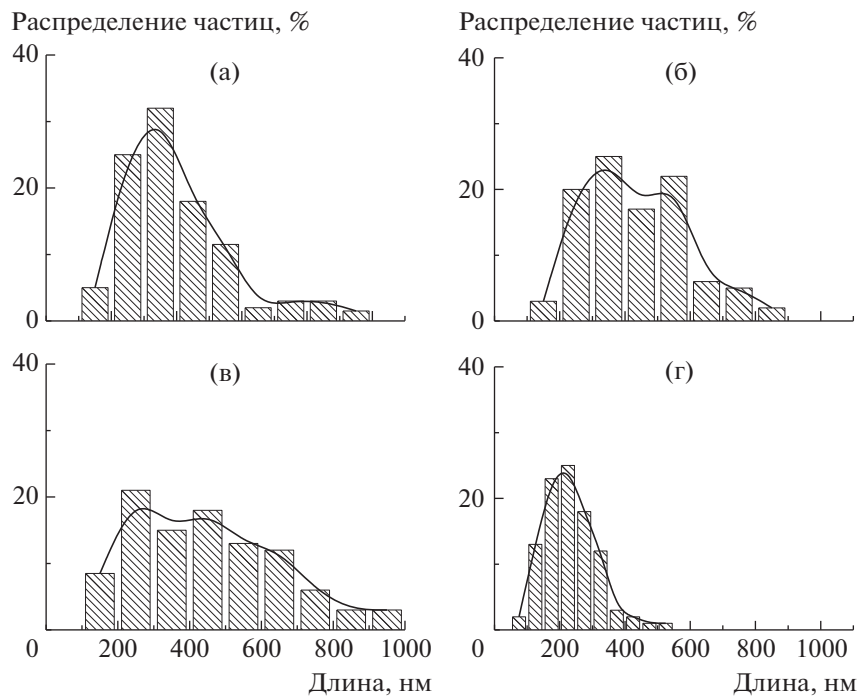


Рис. 4. Гистограммы распределения по длине наночастиц хитина I, выделенных в процессе гидролиза через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

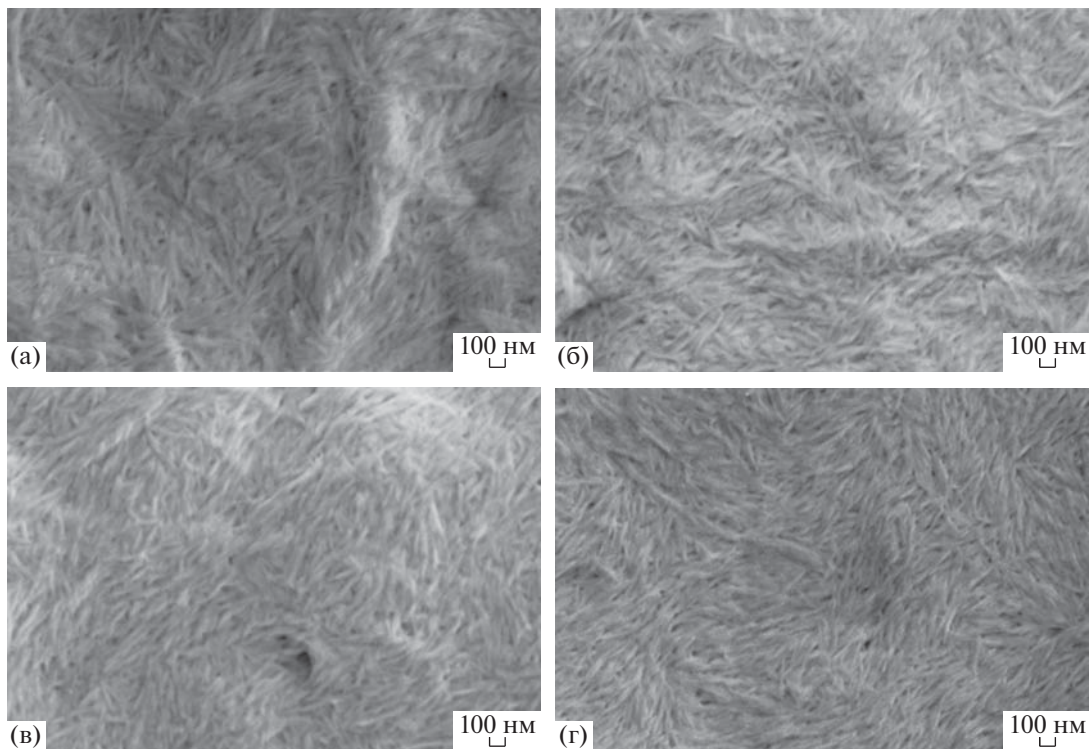


Рис. 5. Электронные микрофотографии наночастиц хитина II, выделенных из реакционной смеси через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

Структурную организацию композиционных пленок исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение

$\text{CuK}\alpha$, монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде прессованных

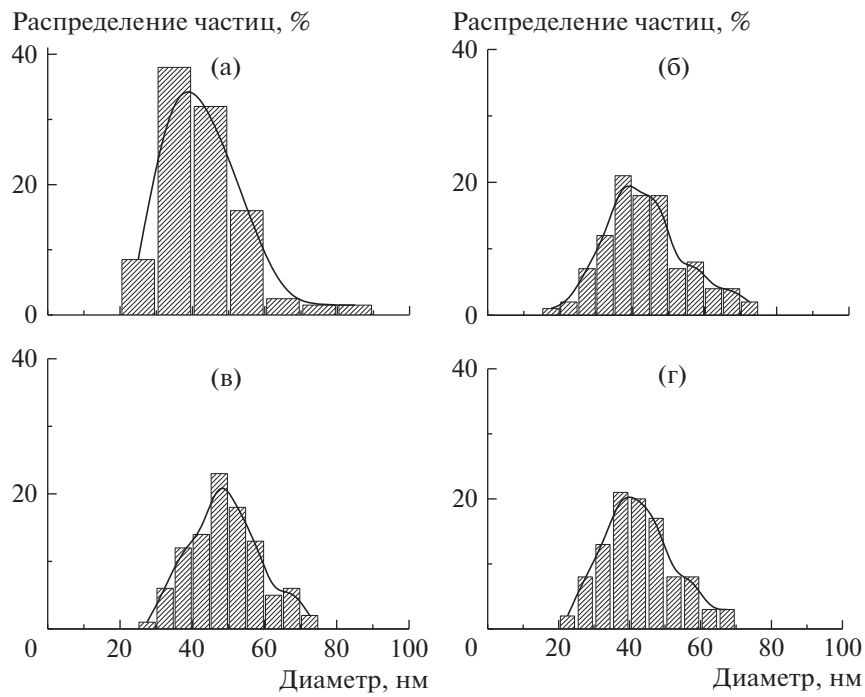


Рис. 6. Гистограммы распределения по диаметру наночитина II, выделенных в процессе гидролиза через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

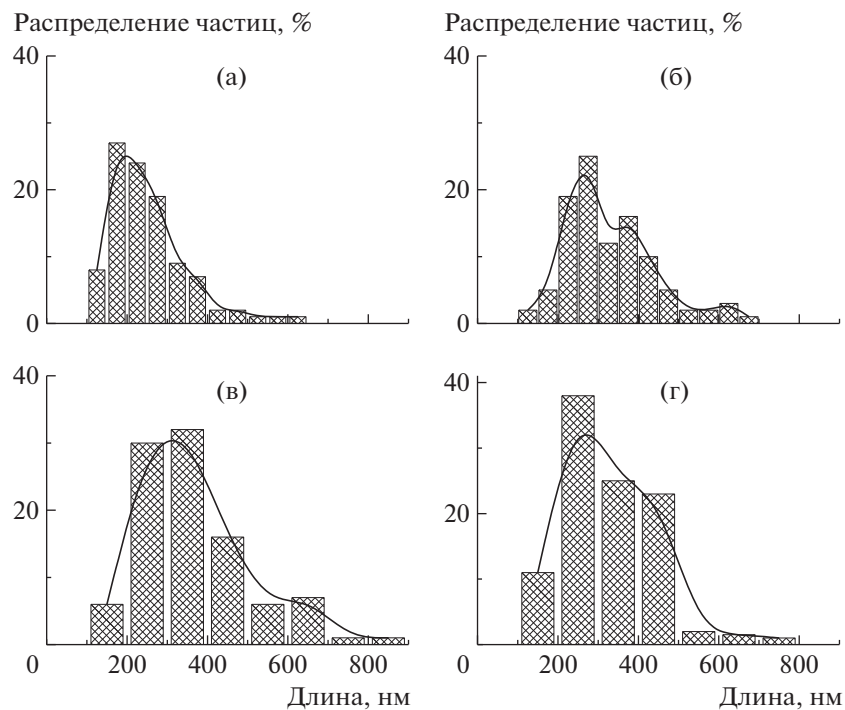


Рис. 7. Гистограммы распределения по длине наночитина II, выделенных в процессе гидролиза через 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 ч (г).

таблеток толщиной 1–2 мм. Съемку вели в режиме “на просвет”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ наночитина по диаметру (толщине) и длине (больше 100 измерений по каждому образ-

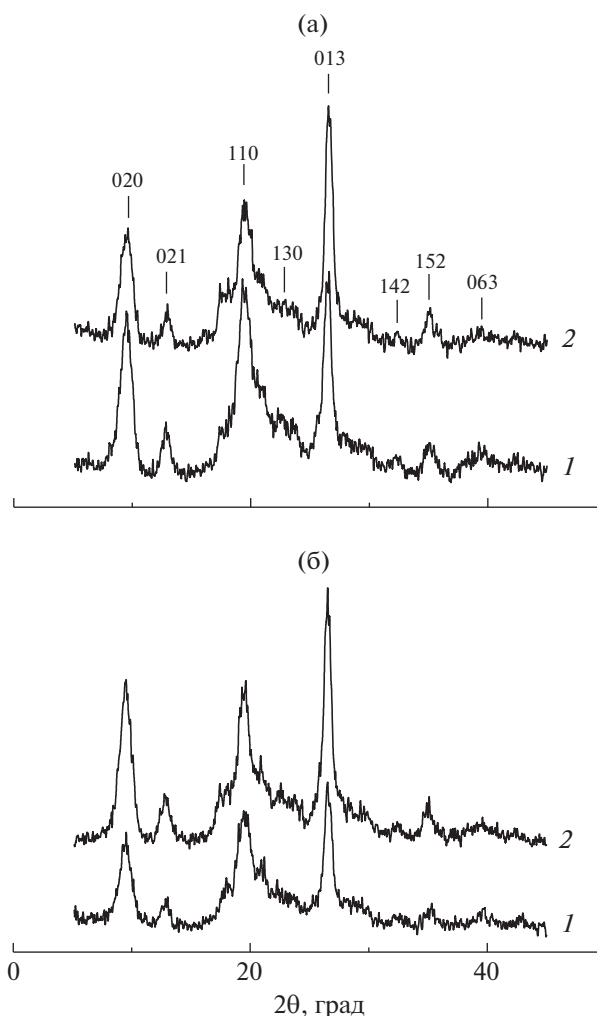


Рис. 8. Рентгенодифрактограммы хитина I (а) и хитина II (б): 1 – исходный образец, 2 – образец наночастиц через 4 ч гидролиза.

цу) позволил проанализировать распределение полученных наночастиц по этим параметрам в зависимости от времени гидролиза. Представлены электронные микрофотографии (рис. 2) и гистограммы распределения наночастиц по диаметру и длине (рис. 3 и 4 соответственно) образцов хитина I.

В течение первых двух часов реакции гидролиза прослеживается бимодальное распределение наночастиц хитина I по диаметру (рис. 3а, 3б). В образцах преобладают наночастицы с диаметром 13 и 17 нм. После трех часов гидролиза в основном наблюдаются наночастицы с диаметром 15–16 нм, но еще остаются образцы с диаметром больше 20 нм. Только через 4 ч реакции гидролиза были получены наночастицы с диаметром 15–20 нм, при этом отсутствовали наночастицы большего диаметра (рис. 3в, 3г).

При изменении длины наночастиц (рис. 4) наблюдается аналогичная картина, что и при ана-

лизе их диаметра. В образцах, полученных через первые два часа гидролиза, видно бимодальное распределение наночастиц хитина по длине: основная часть наночастиц имеет длину в интервале от 350 до 600 нм. Присутствуют также и “слипшиеся” наночастицы с длиной до 1000 нм. Через 3 ч гидролиза также прослеживается бимодальное распределение наночастиц по длине: основная часть наночастиц имеет длину в интервале от 150 до 500 нм и присутствуют “слипшиеся” наночастицы с длиной больше 600 нм. Лишь через 4 ч гидролиза наблюдается исчезновение длинных (более 500 нм) наночастиц, и основная доля имеет длину ~150–300 нм. Отношение длины к диаметру у наночастиц $l/d \sim 10$.

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии образцов наночастиц хитина II, а на рис. 6 и 7 – гистограммы распределения наночастиц по диаметру и длине соответственно.

Геометрические размеры наночастиц хитина II отличаются от размеров наночастиц хитина I.

Диаметр большей части наночастиц через один час гидролиза составил 30–40 нм, присутствуют “слипшиеся” наночастицы с диаметром до 90 нм. В процессе гидролиза в течение 4 ч средний диаметр основной части наночастиц практически не изменился, только распределение по размерам стало более узким. Через 4 ч наблюдаются наночастицы с диаметром от 20 до 70 нм, но основная доля находится в интервале 30–50 нм (рис. 6). По длине наночастицы тоже отличаются от наночастиц первого рассмотренного образца: длина составляет 250–400 нм в сравнении с длиной наночастиц первого образца (~200 нм) (рис. 7). Отметим, что в процессе гидролиза распределение по длине претерпевает существенное изменение, что может быть связано с неравномерным протеканием гидролиза в матрице хитина (диффузия реагентов в аморфные и кристаллические зоны полисахарида). На начальной стадии гидролиза (1 и 2 ч) по длине в образцах преобладают наночастицы с размерами 200 и 400 нм. Лишь через 3 ч гидролиза начинает заметно снижаться количество длинных наночастиц. Наконец, через 4 ч гидролиза в образце преобладают наночастицы длиной 250–400 нм. При этом отношение длины к диаметру у наночастиц $l/d \sim 7-8$ (напомним, что в первом образце отношение $l/d \sim 10$). Полученные экспериментальные данные соответствуют литературным данным [1, 18, 26, 27].

На рис. 8 представлены рентгеновские дифрактограммы в широких углах двух образцов исходного хитина и полученных наночастиц. Оба образца исходного хитина (кривые 1) являются высоко кристаллическими. Видны характерные рефлексы для полиморфной структуры α -хитина при угле $2\theta = 9.3^\circ, 12.6^\circ, 19.2^\circ, 22.5^\circ, 26.1^\circ, 29.0^\circ, 32.1^\circ, 35.0^\circ$ и 39.2° , относящиеся к плоскостям [020], [021], [110], [130], [013], [060], [142], [152] и [063] соответственно (рис. 7, кривые 1). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [28–32]. После гидролиза степень кристаллическости хитина не изменилась. Прослеживаются те же рефлексы, что и на образцах исходного хитина, интенсивность рефлексов практически такая же (рис. 8, кривые 2).

Таким образом, сравнительный анализ изменения размеров наночастиц (наночастиц) хитина разных источников (“Биопрогресс”, Россия) и (“Biolog Nerpe GmbH”, Германия) в процессе кислотного гидролиза показал следующее. При гидролизе хитина I через 4 ч получены наночастицы с диаметром 15–20 нм и длиной ~200 нм. При гидролизе хитина II, проведенного в тех же условиях, получены наночастицы с диаметром

30–50 нм и длиной 250–450 нм. При этом отношение длины к диаметру у наночастиц хитина разных источников также отличается: для первого образца отношение $l/d \sim 10$, тогда как для второго отношение l/d составило ~7–8.

Форма и размеры частиц исходного материала (порошки хитина) не оказывают существенного влияния на геометрические размеры конечного продукта (получаемых наночастиц). Через 1 ч кислотного гидролиза практически не видны крупные микрочастицы. В зависимости от источника хитина при проведении гидролиза полисахаридов в одинаковых условиях можно получить наночастицы разных геометрических размеров. Поэтому при выборе наночастиц хитина, используемых в качестве наполнителя в растворах хитозана (и других полисахаридов) и материалов из них, следует учитывать и источник происхождения хитина, и способ получения наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogdanova O.I., Chvalun S.N. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 629.
2. de Azeredo H.M.C. // Food Res. Int. 2009. V. 42. № 9. P. 1240.
3. Jacob J., Haponiuk J.T., Thomas S., Gopi S. // Mater. Today Chem. 2018. V. 9. P. 43.
4. Phanthong P., Reubroycharoen P., Hao X., Xu G., Abdula A., Guan G. // Carbon Resources Conv. 2018. V. 1. № 1. P. 32.
5. Ioelovich M. // Res. J. Nanosci. Eng. 2018. V. 2. № 4. P. 10.
6. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J.M. // Carbohydr. Polym. 2013. V. 94. № 1. P. 154.
7. Fan Y., Saito T., Isogai A. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. № 4. P. 832.
8. Ifuku S. // Molecules. 2014. V. 19. № 11. P. 18367.
9. Mittal H., Ray S.S., Kaith B.S., Bhatia J.K., Sharma S.J., Alhassan S.M. // Eur. Polym. J. 2018. V. 109. P. 402.
10. Naskar S., Sharma S., Kuotsu K. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2019. V. 49. P. 66.
11. Ling S., Chen W., Fan Y., Zheng K., Jin K., Yu H., Buehler M.J., Kaplan D.L. // Progr. Polym. Sci. 2018. V. 85. P. 1.
12. Filson P.B., Dawson-Andoh B.E., Schwegler-Berry D. // Green Chem. 2009. V. 11. № 11. P. 1808.
13. Ahola S., Turon X., Osterberg M., Laine J., Rojas O.J. // Langmuir. 2008. V. 24. № 8. P. 11592.
14. Kadokawa J., Takegawa A., Mine S., Prasad K. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 84. № 4. P. 1408.
15. Man Z., Muhammad N., Sarwono A., Bustam M.A., Kumar M.V., Rafiq S. // J. Polym. Environ. 2011. V. 19. № 3. P. 726.
16. Filson P.B., Dawson-Andoh B.E. // Bioresour. Technol. 2009. V. 100. P. 2259.
17. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., da Silva Perez D., Dufresne A. // Cellulose. 2010. V. 17. № 6. P. 1147.

18. *Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Neelov I.M., Dresvyani-na E.N., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Elok-hovskii V.Yu., Kasatkin I.A., Okrugin B.M., Morganti P.* // Carbohydr. Polym. 2014. V. 108. P. 176.
19. *Sriupayo J., Supapho, P., Rujiravanit R.* // Carbohydr. Polym. 2005. V. 62. P. 130.
20. *Naseri N., Algan C., Jacobs V., John M., Oksman K., Mathew A.P.* // Carbohydr. Polym. 2014. V. 109. P. 7.
21. *Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Shabunin A.S., Kasatkin I.A., Morganti P.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 194. P. 260.
22. *Hamad W.* // Can. J. Chem. Eng. 2006. V. 84. № 5. P. 513.
23. *Phongying S., Aiba S.-I., Chirachanchai S.* // Polymer. 2007. V. 48. № 1. P. 393.
24. *Wongpanit P., Sanchavanakit N., Pavasant P., Bunaprasert T., Tabata Y., Rujiravanit R.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 10. P. 4123.
25. *Watthanaphanit A., Supaphol P., Tamura H., Tokura S., Rujiravanit R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. № 2. P. 890.
26. *Zeng J.-B., He Y.-S., Li S.-L., Wang Y.-Z.* // Am. Chem. Soc. 2011. № 13. P. 1.
27. *Dobrovolskaya I.P., Kasatkin I.A., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Elok-hovskii V.Yu.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 52.
28. *Bochek A.M., Murav'ev A.A., Novoselov N.P., Zabor-ski M., Zabivalova N.M., Petrova V.A., Vlasova E.N., Volchek B.Z., Lavrent'ev V.K.* // Rus. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 11. P. 1718.
29. *Wu Y., Sasaki T., Irie S., Sakurai K.* // Polymer. 2008. V. 49. № 9. P. 2321.
30. *Yen M.-T., Yang J.-H., Mau J.-L.* // Carbohydr. Polym. 2009. V. 75. № 1. P. 15.
31. *Liu Y., Liu Z., Pan W., Wu Q.* // Carbohydr. Polym. 2008. V. 72. № 2. P. 235.
32. *Pereiraa A.G.B., Muniza E.C., Hsieh Y.-L.* // Carbohydr. Polym. 2015. V. 123. № 5. P. 46.