

УДК 541.64:547.994.12:546.824-31

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА И ОКСИДА ТИТАНА¹

© 2006 г. А. Н. Озерин*, А. Н. Зеленецкий*, Т. А. Акопова*,
О. Б. Павлова-Веревкина**, Л. А. Озерина*, Н. М. Сурин*, А. С. Кечекьян*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 27.12.2005 г.

Принята в печать 24.01.2006 г.

Исследовано влияние содержания первичных аминогрупп и ММ хитозана на стабильность суспензий диспергированного TiO₂ наноразмера в кислых растворах различной концентрации при pH 2.5. Стабильность суспензий TiO₂ для хитозана, синтезированного промышленным способом, низкая, и зависит от концентрации раствора полимера. Растворы низкомолекулярного высокодезацетилированного хитозана – продукта твердофазного синтеза, стабилизируют дисперсию частиц TiO₂ наноразмеров в течение длительного времени. Получены нанокомпозиты на основе привитого сополимера хитозана с ПВС и TiO₂, в которых дисперсность исходного функционального наполнителя сохраняется вплоть до высоких степеней наполнения. Обсуждены возможности использования нанокомпозитов в фотокаталитических процессах. Результаты работы могут использоваться для отработки технологических приемов и способов создания новых функциональных биосовместимых, биоактивных и биоразлагаемых композиционных материалов на основе хитозана и синтетических полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Создание многофункциональных гибридных органо-неорганических материалов для применения в ряде областей, таких как оптика, электроника, биология и биотехнология, является актуальной задачей. Особое внимание в последние годы уделяется созданию нанокомпозитов на основе биополимеров, поскольку эти материалы могут служить функциональными аналогами естественных природных материалов.

Среди известного ряда функциональных наполнителей нанокомпозитов особое место занимает нанодисперсный оксид титана (TiO₂). Полимерные матрицы, содержащие нанодисперсный TiO₂, могут быть использованы для реализации фотохимических процессов [1, 2] при создании мембран, каталитических сенсоров, фоточувст-

вительных материалов, для стимулирования различных биохимических и биофизических процессов.

Для конструирования таких материалов одной из перспективных полимерных матриц является хитозан [3]. Помимо присущих ему способности к биоразложению и биосовместимости, он может образовывать разнообразные химические связи с неорганическими компонентами композиционных материалов и, таким образом, способствовать стабильности диспергирования наполнителя на наноразмерном уровне даже при высоких степенях наполнения. Применение биополимеров ограничено, как правило, их невысоким уровнем физико-механических характеристик и трудностью переработки. В полной мере это относится к полисахаридам, неплавким и трудно растворимым полимерам, что требует разработки новых подходов к созданию композиционных материалов на их основе.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33120а).

E-mail: ozerin@ispn.ru (Озерин Александр Никифорович).

Нами разработан способ [4] безрастворного модифицирования неплавких и плохо растворимых полимеров (целлюлоза, хитин, хитозан), совмещающий механическую активацию субстратов и их интенсивное смешение с реагентом при воздействии давления и сдвиговых напряжений, который позволяет получать новые типы полимерных материалов. Синтезированные таким способом граfft-сополимеры хитозана с ПВС обладают повышенной по сравнению с хитозаном растворимостью в нейтральных водных средах и являются пленкообразующими материалами. Это позволяет успешно работать с чувствительными к изменению pH среды ферментами, белками и другими биологически активными препаратами, для фотосенсибилизации которых перспективно использование наночастиц TiO₂.

Цель настоящей работы – изучение структуры и свойств нового типаnanoструктурированных композиционных материалов на основе нанодисперсного оксида титана и модифицированного хитозана, полученного с использованием оригинального твердофазного метода.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гидрозоль TiO₂, стабилизированный HCl, синтезировали гидролизом тетрабутоксида титана модифицированным способом [5], включающим прохождение оксидных дисперсий через гелеобразное состояние. Использованный в настоящей работе способ отличался от описанного в работе [5] тем, что удаление бутанола проводили не методом ультрафильтрации, а многократным промыванием осадка. Концентрация TiO₂ в стабилизированном в воде (pH 1.3) золе 1.8 мас. %. Полная стабилизация золя, которую контролировали измерением мутности и гидродинамического радиуса частиц, завершалась при комнатной температуре в течение двух месяцев.

Для получения нанокомпозитов с TiO₂ в качестве матричного полимера использовали граfft-сополимер хитозана и ПВС [4], содержащий 15 мас. % хитозана. Для сравнительных измерений использовали также хитозан с высокой степенью дезацетилирования (0.90–0.95) и низкой степенью кристалличности, приготовленный твердофазным синтезом [6] при совместном деформировании хитина с твердым NaOH в экструдере.

Смешение органических и неорганических компонент проводили при комнатной температуре. Для измерения механических характеристик и структурных исследований материалов готовили пленки различной толщины способом полива 5%-ных водных растворов сополимера на стеклянную подложку. Растворы сушили при 50°C в течение 2 ч и выдерживали перед проведением испытаний при постоянной влажности 44% в течение 24 ч. Пленки, содержащие 25 и 8 мас. % TiO₂ (соответственно 6 и 2 об. %) получали поливом из 5%-ных растворов сополимера в воде, содержащих нанодиспергированный TiO₂. Сформованные пленки были механически прочными, визуально прозрачными и гомогенными.

Спектроскопические измерения выполняли с помощью модифицированного спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длины волн 190–1200 нм.

Для измерения механических характеристик материалов использовали универсальную испытательную машину “Shimadzu AGS-10”.

Рентгенограммы в больших углах рассеяния регистрировали на дифрактометре D8 фирмы “Bruker” с фокусирующим германиевым кристаллом-монохроматором на первичном пучке (CuK_α-излучение) с вращением образца методом съемки “на просвет” в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых систем измеряли на дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, сцинтиляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния, $\lambda = 0.1542$ нм – длина волны излучения. Интенсивность рассеяния регистрировали в диапазоне значений $s = 0.07 - 4.26$ нм⁻¹. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером, а также внесение коллимационных поправок проводили с помощью комплекса программ SYRENA [7] и GNOM [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было исследовано влияние содержания первичных аминогрупп и

Таблица 1. Стабильность суспензий TiO_2 в растворах хитозана

Образец, №	Характеристики хитозана*			Содержание TiO_2 , мас. %	Стабильность суспензии TiO_2
	$M \times 10^{-4}$	содержание NH_2 -групп, мол. %	концентрация раствора, мас. %		
1	6	92	2	8	+
2	6	92	5	8	+
3	6	92	5	25	+
4	35	87	2	8	-
5	35	87	1	8	24 ч

* ММ определяли по методике [10], содержание групп NH_2 – методом ИК-спектроскопии, стабильность оценивали методом УФ-спектроскопии и по мутности.

Таблица 2. Сравнительные характеристики пленочных материалов (толщина 100 мкм)

Полимер	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПВС Mowiol 66-100	2.5	60	3.0
Модельная смесь ПВС : хитозан (85 : 15 мас. %)	2.0	80	5.0
Привитой сополимер ПВС–хитозан (85 : 15 мас. %)	2.3	80	5.0
Относительная ошибка	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$

ММ хитозана на стабильность суспензий нанодиспергированного TiO_2 в кислых растворах гомополимера (рН 2.5) различной концентрации.

Результаты испытаний представлены в табл. 1. Образцы хитозана 1–3 получены методом твердофазного синтеза [6], образцы 4–5 приготовлены в лабораторных условиях традиционным для современного промышленного производства методом дезацетилирования хитина в растворе щёлочи [9]. Из данных табл. 1 следует, что стабильность суспензий TiO_2 для промышленного хитозана [9] зависит от ММ полимера и концентрации раствора. Растворы низкомолекулярного высокодезацетилированного хитозана, синтезированного по способу [6], стабилизировали нанодисперсный TiO_2 в растворах полимера исследованных концентраций в течение всего времени проведения эксперимента (более 1 месяца).

Основными недостатками хитозана для применения в качестве полимерных матриц, содержащих биологически активные вещества (ферменты, белки, терапевтические агенты), являются необходимость использования кислых водных сред для получения материалов (пленок, волокон, капсул) и низкая механическая прочность изде-

лий, особенно в случае низкомолекулярного полимера.

С целью повышения растворимости хитозан-содержащих материалов в нейтральных водных средах и улучшения их механических свойств был разработан способ модификации [4] получаемого твердофазным синтезом хитозана, позволяющий синтезировать привитые сополимеры хитозана и ПВС, растворимые в воде при низких температурах. Оба полимера биосовместимы, биоразлагаемы и обладают хорошими комплексообразующими свойствами, в силу чего являются перспективными матрицами для получения нанокомпозиционных материалов.

Образование хитозана и ПВС в таком процессе подтверждено результатами фракционирования продуктов реакции различными растворителями и данными исследования фракций методами ИК-спектроскопии, рассеяния рентгеновских лучей в больших углах дифракции, ТГА и ДТА [4].

Пленки, сформованные из раствора привитого сополимера, обладали сравнительно высокими прочностными характеристиками (табл. 2), но были относительно хрупкими. Для снижения хрупкости таких материалов и повышения вели-

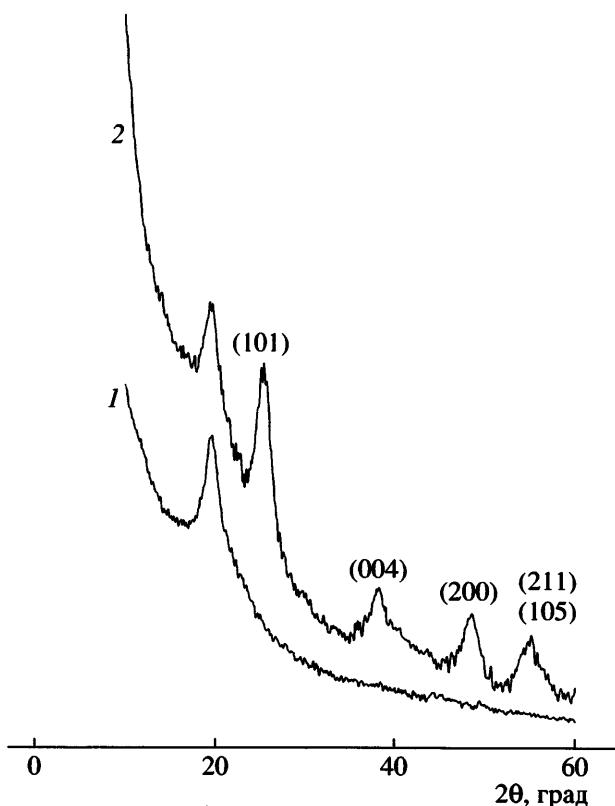


Рис. 1. Дифрактограммы ПСП (1) и ПСП-25 (2). Индицирование рефлексов TiO_2 в соответствии с работой [12].

чины разрывного удлинения может быть рекомендовано добавление пластификатора (глицерина) [11], если это не влияет на комплекс остальных характеристик материала.

Для приготовления нанокомпозитов с TiO_2 использовали привитой сополимер хитозана и ПВС (ПСП), содержащий 15 мас. % хитозана. Степень дезацетилирования обоих полимеров, по данным ИК-спектроскопии, составляла $95 \pm 2\%$. Исследовали нанокомпозиты, содержащие 8 (ПСП-8) и 25 мас. % (ПСП-25) TiO_2 .

Одной из основных проблем при создании нанокомпозиционных материалов является сохранение уровня исходной дисперсности функционального наполнителя при введении его в полимерную матрицу тем или иным способом. В данной работе эффективность диспергирования наночастиц TiO_2 в полимерной матрице контролировали рентгенографическим методом.

На рис. 1 представлены дифрактограммы в больших углах дифракции для исходного ПСП и

нанокомпозита ПСП-25. Видно, что ПСП является аморфным полимером, а TiO_2 состоит из наночастиц анатаза [12] той же степени дисперсности, что и в исходном золе [13]. Оценка размеров областей когерентного рассеяния из полуширины рефлексов ПСП-25 на рис. 1 дает величину 4.5–5.0 нм для различных кристаллографических направлений.

Более полная информация о состоянии нанодисперсного TiO_2 в нанокомпозитах может быть получена методом малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 2а).

Образец ПСП является “оптически прозрачным” для метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Его рассеяние составляет ничтожно малую часть от интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния других исследованных систем, что наглядно видно из данных рис. 2б, где интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния для исследованных образцов представлена в координатах Кратки $I s^2 - s$. В этом представлении площади под соответствующими кривыми рассеяния пропорциональны интегральной мощности рассеяния изучаемой системы.

Исходный золь (рис. 2, кривые 2) представляет собой гетерогенную систему, рассеяние которой обусловлено ансамблем невзаимодействующих наночастиц (межчастичная интерференция отсутствует). Рассчитанная, согласно работам [7, 8], величина радиуса инерции частиц составила 2.7 нм.

Образцы ПСП-8 и ПСП-25 (рис. 2, кривые 3, 4) сохраняют уровень дисперсности исходного золя TiO_2 , и какой-либо агломерации наночастиц в полимерной матрице не происходит. Это следует из практически полного подобия кривых малоуглового рентгеновского рассеяния исходного золя и нанокомпозитов.

Таким образом, выбранный в настоящей работе способ получения нанокомпозитов, содержащих TiO_2 , эффективен с точки зрения сохранения исходного уровня дисперсности наполнителя в органической матрице вплоть до относительно высокого содержания неорганического компонента.

Поскольку одной из областей практического применения разрабатываемых нанокомпозитов с TiO_2 является использование их в различного рода фотохимических процессах, представляло ин-

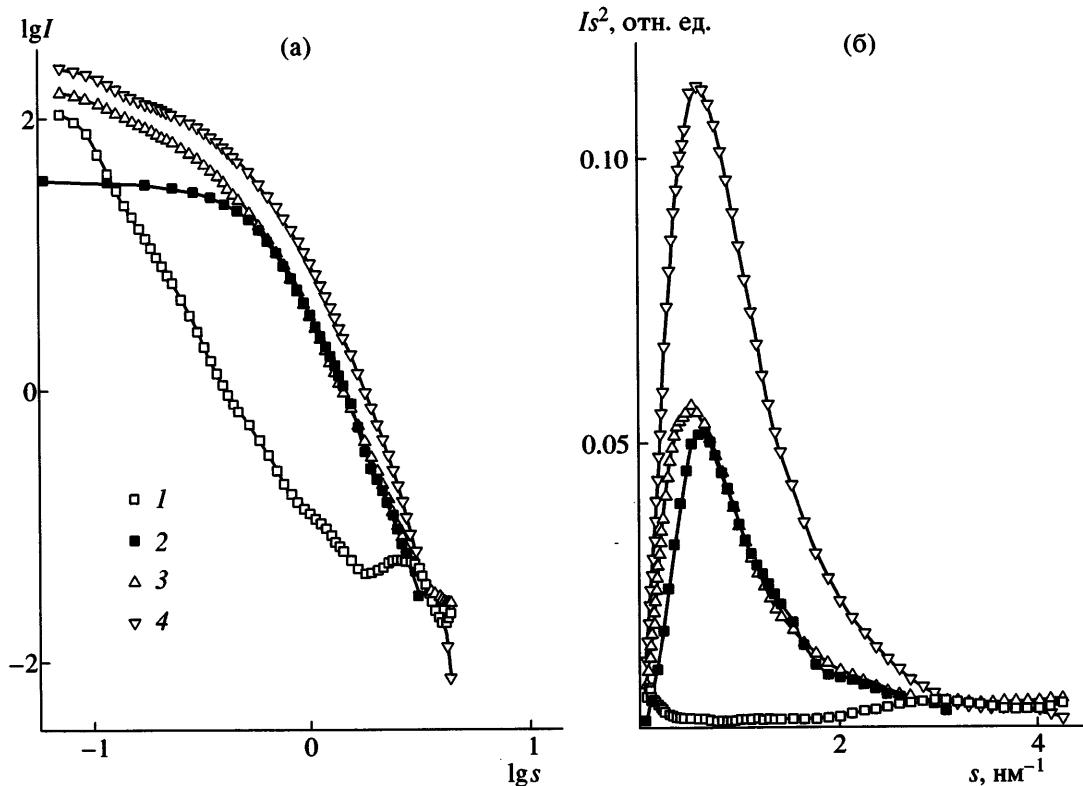


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для ПСП (1), исходного золя TiO_2 (2), ПСП-8 (3) и ПСП-25 (4) в координатах $\lg I - \lg s$ (а) и $I s^2 - s$ (б).

терес оценить полученные в данной работе системы с этой точки зрения.

С целью более точного определения формы наночастиц TiO_2 , из данных малоуглового рентгеновского рассеяния для исходного золя, согласно работам [7, 8], были рассчитаны корреляционная функция рассеивающих частиц $\gamma(r)$ и функции распределения парных расстояний в частице $f(r) = (\gamma(r)r)$ и $p(r) = (\gamma(r)r^2)$, позволяющие определить форму и линейные размеры анизометрических частиц (рис. 3).

Результаты расчета показали, что частицы анатаза в исходном золе могут быть описаны как удлиненные пространственные образования (типа "веретена") с размерами $2.0 \times 3.5 \times 8.0 \text{ нм}^3$. Интересно, что подобная форма кристалла анатаза (усеченная по кристаллографической плоскости (001) тетрагональная бипирамида) была предсказана ранее [14] на основании теоретических расчетов, как более выгодная по сравнению с рутилом и отвечающая минимуму свободной энергии наноразмерных кристаллов TiO_2 .

для различных уровней кислотности поверхности нанокристалла.

Известно также [2], что TiO_2 в кристаллической фазе анатаз более эффективный фотокатализатор, чем в кристаллической фазе рутил, что для анатаза обусловлено лучшей адсорбцией органических молекул и высокой способностью к разделению заряда (захвату и стабилизации дырки в процессе фотоинициированного образования электрон-дырочной пары). Высокой фотокаталитической активности нанокристаллов анатаза способствует также вывод его кристаллографической плоскости (001) на поверхность нанокристалла, поскольку именно на этой поверхности, согласно работам [15, 16], молекулы воды адсорбируются диссоциативно (как H^+ и OH^-), в отличие от других поверхностей, где адсорбция воды происходит недиссоциативно (как H_2O). Адсорбированная группа OH^- в свою очередь реагирует с захваченной нанокристаллом анатаза дыркой, образуя сильный окисляющий радикал OH^\cdot .

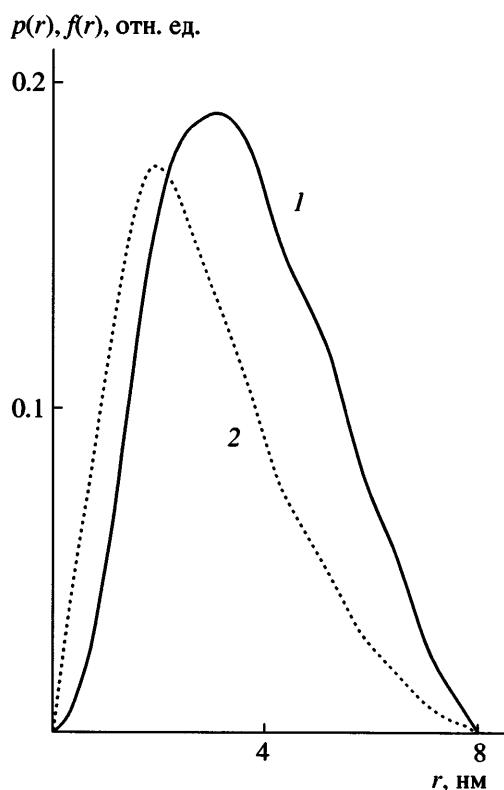


Рис. 3. Функции распределения парных расстояний $p(r)$ (1) и $f(r)$ (2) в наночастице TiO_2 .

В этом отношении используемый в настоящей работе нанодисперсный TiO_2 представляет собой вполне перспективную фотокаталитическую систему.

Тем не менее, следует подчеркнуть, что хотя увеличение степени дисперсности TiO_2 усиливает его фотокаталитическую активность вследствие возрастания удельной поверхности (большего числа мест адсорбции–десорбции), вместе с этим, для частиц малых размеров становится больше скорость рекомбинации образующихся вследствие фотоинициирования электрон-дырочных пар. Это снижает эффективность разделения (стабилизации) зарядов и, как следствие, саму фотокаталитическую активность частицы.

Для анализа ситуации с разделением зарядов в исследуемых в данной работе системах были измерены электронные спектры поглощения исходного золя TiO_2 и нанокомпозита ПСП-8 (рис. 4). Видно, что спектр поглощения золя в УФ-области спектра можно представить в виде двух полос гауссовой формы (максимумы на 214 и

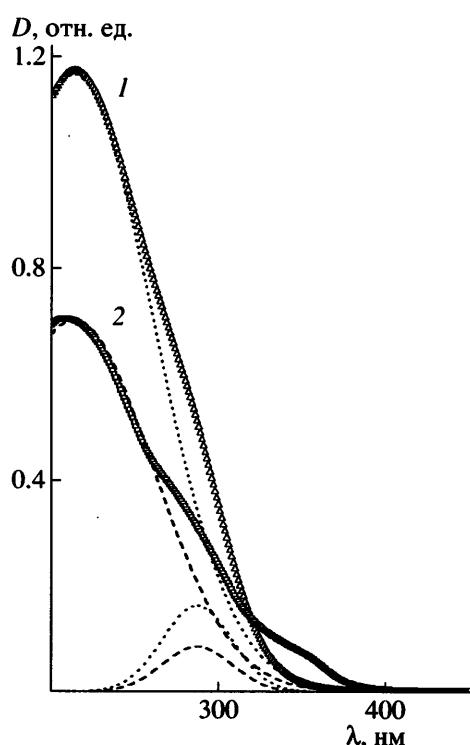


Рис. 4. Электронные спектры поглощения исходного золя TiO_2 (1) и нанокомпозита ПСП-8 (2). Штриховые кривые – разделение линий для исходного золя TiO_2 , пунктир – для нанокомпозита.

287 нм). Рассчитанный коэффициент экстинкции TiO_2 на длине волны 214 нм составил 6715 л/моль см. Край полосы поглощения тонкого слоя осажденных из кислого раствора наночастиц TiO_2 совпадает с краем полосы поглощения золя.

Спектр поглощения пленки ПСП, содержащей наночастицы TiO_2 , также можно представить в виде двух полос гауссовой формы (максимумы на 214 и 287 нм). Слабый максимум поглощения на длине волны 350 нм, который в принципе может быть связан с образованием в системе комплекса с переносом заряда, пока не идентифицирован, и причина его возникновения требует дополнительного исследования.

Данные, представленные на рис. 4, показывают, что вопрос об оптимизации структуры наночастиц TiO_2 для эффективного использования их в качестве фотокаталитических центров в нанокомпозите остается открытым.

Таким образом, в результате выполненных исследований получены нанокомпозиты на основе

привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и нанодисперсного оксида титана, в которых высокая дисперсность исходного функционального наполнителя сохраняется вплоть до высоких степеней наполнения. Результаты работы могут иметь большое значение для отработки технологических приемов и способов получения новых биосовместимых и биоразлагаемых композиционных материалов на основе хитозана и синтетических полимеров, представляющих практический интерес как ионообменники и комплексообразователи, разделительные мембранны, упаковочные материалы, пленочные и губчатые перевязочные средства, оболочки для капсулированных лекарственных форм, текстильные волокна и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang W.F., Zhang M.S., Yin Z., Chen Q.* // *Appl. Phys. B.* 2000. V. 70. № 2. P. 261.
2. *Wahi R.K., Yu W.W., Liu Y.P., Mejia M.L., Falkner J.C., Nolte W., Colvin V.L.* // *J. Mol. Catal. A.* 2005. V. 242. № 1–2. P. 48.
3. *Mazzarelli R.A.A., Mazzarelli C.* // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 186. P. 151.
4. Заявка № 2005128133 на Патент РФ от 09.09.2005.
5. *Павлова-Веревкина О.Б., Назаров В.В.* // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 5. С. 711.
6. *Роговина С.З., Акопова Т.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 4. С. 593.
7. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
8. *Svergun D.I.* // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. Pt 4. P. 495.
9. *Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikawa S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. P. 1909.
10. *Gamzazade A.I., Shlimak V.M., Sklar A.M., Shtykova E.V., Pavlova S.-S.A., Rogozhin S.V.* // *Acta PolymERICA.* 1985. V. 36. № 8. P. 420.
11. *Vidyalakshmi K., Rashmi K.N., Pramod Kumar T.M., Siddaramaiah* // *J. Macromol. Sci. A.* 2004. V. 41. № 10. P. 1115.
12. JCPDS-International Center for Diffraction Data. 1996. № 21–1272.
13. *Pavlova-Verevkina O.B., Chvalun S.N., Politova E.D., Nazarov V.V., Ozerina L.A., Ozerin A.N.* // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2005. V. 35. № 2. P. 91.
14. *Barnard A.S., Curtiss L.A.* // *Nano Lett.* 2005. V. 5. № 7. P. 1261.
15. *Selloni A., Vittadini A., Gratzel M.* // *Surf. Sci.* 1998. V. 402–404. P. 219.
16. *Vittadini A., Selloni A., Rotzinger F.P., Gratzel M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. № 14. P. 2954.

Nanocomposites Based on Modified Chitosan and Titanium Oxide

A. N. Ozerin^a, A. N. Zelenetskii^a, T. A. Akopova^a, O. B. Pavlova-Verevkina^b,
L. A. Ozerina^a, N. M. Surin^a, and A. S. Kechek'yan^a

^a Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

^b Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

Abstract—The effect of primary amino groups and molecular mass of chitosan on the stability of suspensions based on nanoscale TiO₂ dispersions in acidic solutions of various concentrations at pH 2.5 was studied. In the case of chitosan prepared according to a commercialized process, the stability of TiO₂ suspensions was low and depended on the concentration of the polymer solution. Solutions of low-molecular-mass highly deacetylated chitosan prepared by solid-phase synthesis stabilized a dispersion of nanosized TiO₂ particles for a very long time. Nanocomposites based on a chitosan–PVA graft copolymer and TiO₂ were prepared, in which the initial filler dispersion is retained up to very high filling ratios. A potential use of these nanocomposites in photocatalytic processes is discussed. The results of this study can be used for refining engineering procedures and processes for the manufacture of new biocompatible, bioactive, and biodegradable functional composite materials based on chitosan and synthetic polymers.