УДК 678.073

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

[1]Тарановская Е.А., [2]Политаева Н.А., [2]Слугин В.В.

[1]ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», Оренбург, e-mail: taranov-elena@mail.ru;
[2]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, e-mail: conata07@list.ru

В статье описаны композиционные материалы на основе хитозана, их свойства и область применения. Наиболее широко такие композиционные материалы используются в медицине в качестве транспортеров лекарственных средств, в качестве заменителей костной ткани и интеросорбентов. Так как композиты на основе хитозана обладают высокой сорбционной способностью, то в статье предложено использовать композиты на основе хитозана для очистки сточных вод. Стоимость на рынке хитозана высока (более 4 тыс рублей за кг), поэтому в статье предложено создавать композиционные сорбционные материалы на основе хитозана и отходов сельхозпереработки, которые позволят снизить себестоимость и повысить сорбционные свойства. В качестве отходов сельхозпереработки предложено использовать карбонизированный остаток обмолота проса, который обладает высокими сорбционными свойствами. Получены композиты, где в качестве связующего используется хитозан, а в качестве наполнителя – карбонизированный остаток обмолота проса с различным содержанием (10%; 20%; 30%; 40% от общей массы). Построены изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов на полученных композиционных сорбционных материалах с различным содержанием наполнителя и рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости. Определены механические свойства (истираемость и измельчаемость) полученных композиционных сорбционных материалов и определено, что лучшими характеристиками обладает сорбционный композиционный материал с добавкой наполнителя в количестве 20%. Проведено математическое описание процесса сорбции ионов тяжелых металлов полученных композитов.

Ключевые слова: композиционные материалы, биополимер – хитозан, карбонизированный остаток обмолота проса

INFLUENCE OF FILLER ADDITIVE ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CHITOSANE

[1]Taranovskaya E.A., [2]Politaeva N.A., [2]Slugin V.V.

[1]Orenburg State University, Orenburg, e-mail: taranov-elena@mail.ru;
[2]St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, St. Petersburg, e-mail: conata07@list.ru

The article describes composite materials based on chitosan, their properties and field of application. Most widely, such composite materials are used in medicine as transporters of medicines, as substitutes for bone tissue and interosorbents. Since composites based on chitosan possess high sorption ability, it is proposed to use composites based on chitosan for wastewater treatment. The cost in the market of chitosan is high (more than 4 thousand rubles per kilogram), therefore it is proposed to create composite sorption materials based on chitosan and agricultural processing waste that will reduce the cost price and increase sorption properties. As a waste of agricultural processing, it is proposed to use the carbonized residue of threshing of millet, which has high sorption properties. Composites are obtained, where chitosan is used as a binder, and as a filler is a carbonized residue of threshing of millet with different contents (10%, 20%, 30%, 40% of the total mass). Adsorption isotherms of heavy metal ions were constructed on the obtained composite sorption materials with different filler content and the values of the maximum sorption capacity were calculated. The mechanical properties (withering and grinding properties) of the composite composite materials obtained were determined and it was determined that the sorption composite material with a filler additive of 20% had the best characteristics. A mathematical description of the process of sorption of heavy metal ions of the composites obtained is carried out.

Keywords: composite materials, biopolymer – chitosan, carbonized threshing residue of millet

Композитный материáл, компози́т – искусственно созданный неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов с чёткой границей раздела между ними. В большинстве композитов (за исключением слоистых) компоненты можно разделить на матрицу (или связующее) и включённые в неё армирующие элементы (или наполнители). В композитах конструкционного назначения армирующие элементы обычно обеспечивают необходимые механические характеристики материала (прочность, жёсткость и т.д.), а матрица обеспечивает совместную работу армирующих элементов и защиту их от механических повреждений и агрессивной химической среды. Композитные материалы, представляющие собой гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента. Композит является однородным в макромасштабе и неоднородным в микромасштабе [1].

Композиционные материалы на основе хитозана в последние годы широко исполь-

зуются в медицине. Нано- и микрочастицы биосовместимого хитозана были использованы для микрокапсулирования препарата карведилола, который применяется при болезнях сердца, гипертонии (рис. 1). Это помогло устранить нежелательные побочные эффекты при приеме лекарства.

Нанокомпозиты на основе хитозана важны для регенеративной медицины и тканевой инженерии костей и хрящей. Биоразлагаемый, биосовместимый хитозан, обладающий антибактериальными и заживляющими свойствами, всё чаще используют при создании каркасов. Для повышения механической прочности добавляют наночастицы CaP или $CaCO_3$, нановолокна гидроксиапатита. Нанокомпозит из волокон хитозана и наночастиц $CaCO_3$ можно использовать для регенерации хрящей. При добавлении 4 вес.% наночастиц диаметр волокон увеличился с 72 нм до 140 нм, модуль Юнга вырос с 16 до 912 МПа. Присутствие наночастиц сделало матрицу более шероховатой, и это создало благоприятные условия для адгезии и пролиферации (роста) клеток на каркасе (рис. 2).

Особый интерес представляют нанокомпозиты хитозан-графен. Добавление графена (или его производных) улучшает не только механические, но также термические и электрические свойства. Благодаря большой активной поверхности, твердости, геометрической форме графен обеспечивает необходимую связь между компонентами нанокомпозита. Положительно влияет присутствие дополнительных функциональных групп (например, кислородсодержащих в случае оксида графена, GO). Добавление всего нескольких весовых процентов GO значительно улучшает сорбцию ионов тяжелых металлов в водных растворах. Аэрогель GO-хитозан оказался чрезвычайно эффективным сорбентом тетрациклина (сорбционная емкость = $1{,}13*10^3$ мг/г). Более того, его можно многократно использовать. Это очень важно, поскольку в наши дни загрязнение воды фармацевтическими антибиотиками представляет реальную опасность и для человека, и для микроорганизмов. В ряде работ показано, что нанокомпозитные адсорбенты с магнитными свойствами, полученные при добавлении наночастиц Fe_3O_4, эффективно удаляют различные ядовитые красители [2].

В патенте РФ № 2376019 авторы разработали композит на основе хитозана, трикальцийфосфата и карбоната аммония, полученный авторами композиционный материал предназначен для пластической реконструкции поврежденных костных материалов в организме человека. В работе получен ряд составов биокомпозиционных материалов на основе вспененных стекломатриц и гидрогелей – поливинилового спирта и хитозана. Изучено влияние природы полимерных гидрогелей на свойства полимер-минеральных биокомпозитов. Установлено, что пористые биокомпозиты, содержащие хитозан, обладают повышенной прочностью и водостойкостью в сравнении с биокомпозитами, содержащими поливиниловый спирт [3].

Макропористые полимерные гидрогели были получены путем сополимеризации акриловых производных поливинилового спирта с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭМАА) в воднозамороженных системах. Исследовано влияние условий реакции на выход и свойства образующихся гидрогелевых систем [4].

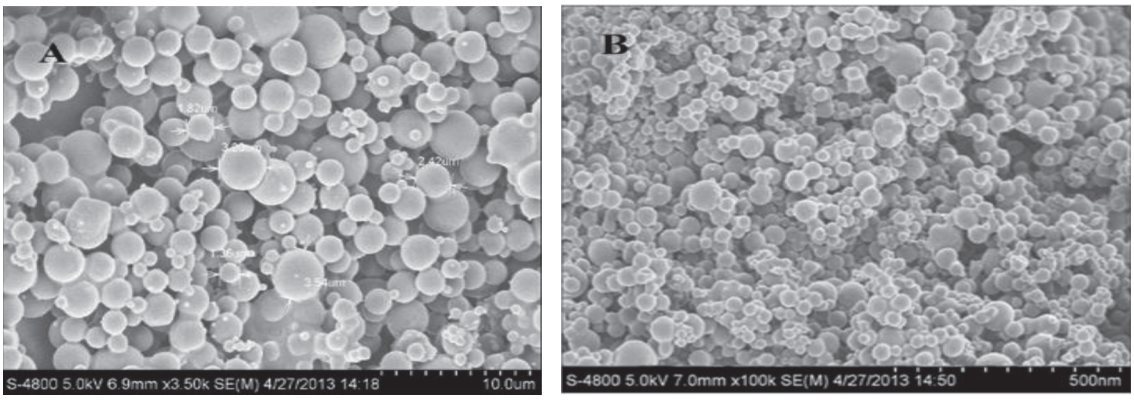


Рис. 1. SEM изображения микрочастиц с лекарством (слева) и наночастиц хитозана (справа)

В зарубежной литературе встречаются работы, посвященные использованию хитозана для очистки сточных вод, но использование чистого хитозана экономически нецелесообразно ввиду его большой стоимости выше 4 тыс. рублей за кг. Поэтому работы направленные на создание композитов, где в качестве связующего используется хитозан, а в качестве наполнителя – отходы агропромышленного комплекса, являются актуальными и имеют практическое значение.

Цель данной работы – создание композиционного материала на основе биополимера хитозана и карбонизированного остатка обмолота проса, обладающего высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

Для получения композита использовали хитозан, полученный по запатентованной методике [5] на предприятии ООО «Хитозановые технологии» из отходов переработки промысловых ракообразных, а именно панциря ходильных конечностей камчатского королевского краба.

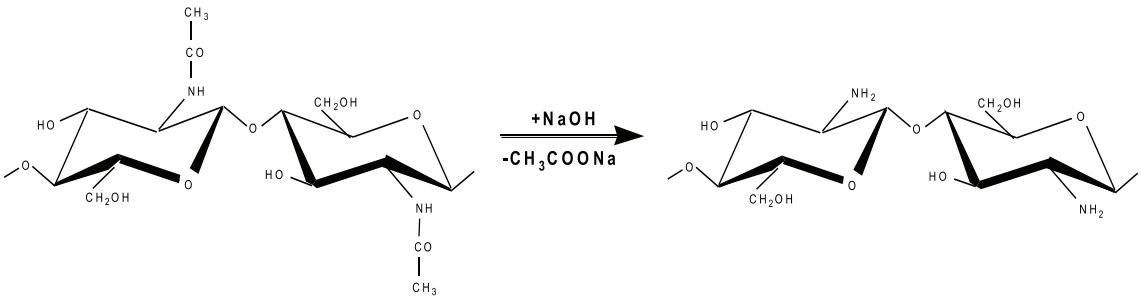
Хитин, превращающийся впоследствии в хитозан, в панцире ракообразных, образует волокнистую структуру и связан с белками, имея вид хитин-белкового комплекса и являясь нерастворимым полимером – не поддается выделению из панциря напрямую. Для его получения необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие панциря, т.е. перевести их в растворимое состояние и удалить. Для получения хитина и его модификаций с воспроизводимыми характеристиками необходимо исчерпывающее удаление белковой и минеральной части компонентов панциря.

Процесс выделения хитина традиционно проводили химическим способом, который состоит из следующих стадий:

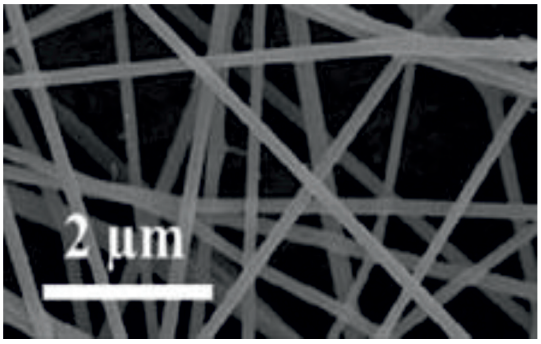
– стадия **деминерализации** проводится для удаления минеральных веществ, которые закрывают доступ реагентов к хитину. Процесс осуществляется обработкой измельченного панциря раствором соляной кислоты, которая растворяет минеральные примеси – главным образом карбонат кальция и магния;

– стадия **депротеинирования** проводится с целью разрушения хитин-белкового комплекса с последующим удалением из панциря белков и липидов. Это достигается путем обработки измельченного панциря раствором гидроксида натрия.

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина ацетильной группировки:



хитин хитозан



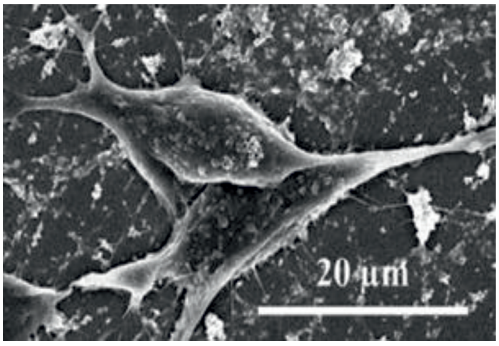


Рис. 2. Слева: SEM изображение нановолокон хитозан/ПВА с добавлением 4 вес.% наночастиц $CaCO_3$. Справа: рост клеток хондрогенной клеточной линии ATDC5 на нанокомпозите (4-ый день)

Транс-расположение в элементарном звене макромолекулы хитина заместителей (ацетамидной и гидроксильной групп) у С2 и С3 обусловливает значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп. Поэтому отщепление ацетамидных групп удается осуществить лишь в сравнительно жестких условиях. Реакция деацетилирования сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера, т.е. уменьшением молекулярной массы, изменением надмолекулярной структуры, степени кристалличности.

Полученный по данной технологии хитозан обладает следующими характеристиками: насыпная плотность = 0,2738 кг/см$^{3??}$ кг/м^3, влажность 13,8%, средневязкостная молекулярная масса ММ = 420 кДа (килодальтон), степень деацетилирования СД = 80%. В статье [6] было показано, что данный хитозан обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ИТМ.

Для получения композита в качестве наполнителя использовали карбонизированный остаток обмолота проса. В работах [7–8] показано, что при термической обработке отходов сельхозпереработки при T = 300 °С в течение 20 мин образуются пористые структуры ($D_{пор}$ от ~0,8 до ~ 4–5 нм), которые обладают высокими сорбционными свойствами: $А_{ИТМ} \approx 17$ мг/г, удельная поверхность $S_{уд}$ = 188 м^2/г, суммарный объем пор по воде $V_{пор}$ = 0,3 см^3/г.

Для получения композиционного материала – хитозан-просо (КМХП) изначально готовят 6%-ный раствор хитозана с уксусной кислотой, для этого к 940 мл 3%-ной уксусной кислоты при постоянном перемешивании постепенно в течение 1 часа добавляют 60 г хитозана. Смесь перемешивают в течение 4–5 часов до полного растворения хитозана. Затем в смесь добавляют порошок измельчённого карбонизированного остатка обмолота проса в количестве 10; 20; 30; 40% от общей массы. Полученную смесь перемешивают до однородного состояния в течение 1 часа и вливают через дозатор в 5%-ный раствор едкого натрия (NaOH). Сформированные гранулы выдерживают в течение суток в растворе щелочи NaOH, с последующей промывкой водой до значений pH 7,0–7,5 и высушивают при комнатной температуре в течение суток. В результате были получены композиты в форме гранул черного цвета, диаметром 3–5 мм.

Полученные гранулы исследовали на способность извлекать ионы тяжелых металлов (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) с начальной концентрацией от 5 до 100 мг/л с шагом 5 мг/л. В модельные растворы добавляли полученные гранулы в количестве 20 г на литр и проводили процесс сорбции в статических условиях в течение 20 мин (время достижения сорбционного равновесия) при постоянном перемешивании и термостатировании в интервале температур 293 + 2 К. Для сравнения проводили аналогичный процесс сорбции с хитозаном. После очистки стоков сорбент отделяли фильтрованием и определяли конечную концентрацию ионов тяжелых металлов вольтамперометрическим методом [9]. По изотермам адсорбции были рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости (А, мг/г), которая увеличивается в ряду:

– для гранул № 1 с содержанием ТОП 10% Pb^{2+} (38), Cd^{2+} (40), Zn^{2+} (44);

– для гранул № 3 с содержанием ТОП 30% Pb^{2+} (42), Cd^{2+} (45), Zn^{2+} (48);

– для гранул № 2 с содержанием ТОП 20% Pb^{2+} (42), Cd^{2+} (45), Zn^{2+} (50);

– для гранул № 4 с содержанием ТОП 40% Pb^{2+} (42), Cd^{2+} (45), Zn^{2+}(50).

При сравнении сорбционной емкости модифицированных материалов с различным содержанием наполнителя было установлено, что максимальная сорбционная емкость достигается по композиту с содержанием наполнителя 40 и 20%. При использовании наполнителя в количестве 40% механическая прочность гранул намного ниже, чем при добавке 20%. Видно, что гранулы с добавками 40 и 30% не имеют четкую форму и разваливаются в процессе сушки.

Были исследованы физико-механические свойства (истираемость и измельчаемость) полученных композитов (табл. 1).

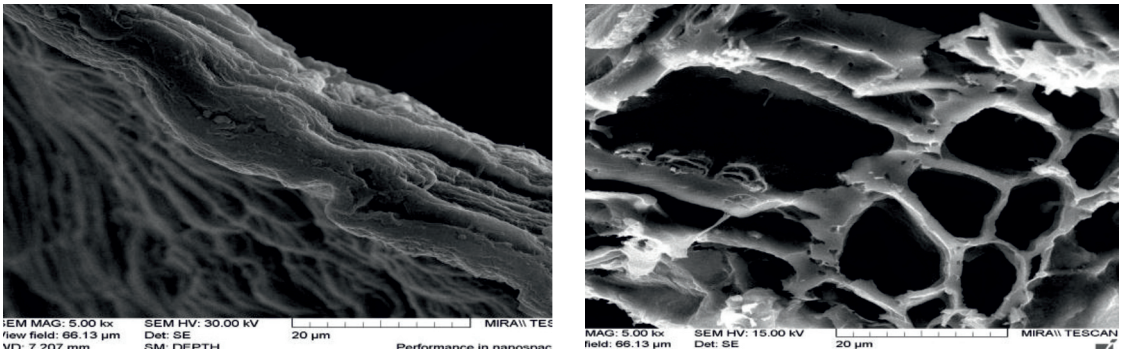
Таблица 1

Физико-механические характеристики КМХП в зависимости от состава

Количество наполнителя в составе композита, %	Истираемость, %	Измельчаемость, %
10	0,3	3
20	0,3	3
30	0,9	6
40	1,2	10

Из табл. 1 видно, что сорбент на основе хитозана с содержанием карбонизированного остатка проса 10 и 20% соответствует требованиям ГОСТ Р 51641–2000 [10].

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что композит на основе хитозана, где в качестве наполнителя используется карбонизированный остаток обмолота проса 20% обладает наиболее допустимыми параметрами: высокой сорбционной емкостью, истираемостью 0,3%, измельчаемостью 3%. Поэтому данное соотношение выбирается как оптимальное.



а) *б)*

Рис. 3. Морфология поверхности гранул КМХП, содержащих карбонизированный остаток обмолота проса в количестве 20 %: а) х 100; б) х 200

Исследования на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе показали, что исходный хитозан имеет слоистую структуру (рис. 3, а), а композит на основе хитозана и карбонизированного обмолота проса (20 %) имеет неоднородную структуру, с участком пористой поверхности. При содержании проса 20 % поверхность КМХП имеет поры с размерами 4–12 нм и 20–24 нм. Пористая структура поверхности позволяет предположить, что извлечение ИТМ протекает за счет физической адсорбции.

Для математического описания процесса определим связь между факторным признаком X – процент шелухи проса в смеси с хитозаном и результативными признаками: Y_1 – сорбционная емкость; Y_2 – истираемость; Y_3 – измельчаемость. Считаем априори, что эмпирические данные распределены по нормальному закону, будем полагать о существовании линейной корреляционной зависимости между признаками X и Y, т.е. регрессии

$$Y = aX + b. \qquad (*)$$

С целью выбора наиболее адекватной эмпирическим данным линейной функции (*), параметры a и b определялись методом наименьших квадратов и с помощью статистических программ табличного процессора Excel. Результат статистической обработки представлен в табл. 2, в которой приведены значения коэффициентов a и b линейной регрессии (*), их стандартные отклонения (стандартные ошибки) Sa и Sb, а также коэффициенты r парной корреляции между признаками X и Y.

Как видно из построенных линейных регрессионных моделей (табл. 2), при увеличении в смеси шелухи проса на 1 % в среднем, сорбционная емкость увеличится на 0,2 мг/г, истираемость – на 0,033 % и измельчаемость – на 0,24 %. Отметим также, что построенные модели при уровне значимости $a = 0{,}1$ адекватны экспериментальным данным (объясняют более 80 % рассеяния значений результативного признака Y, т.е. регрессией Y по X). Таким образом, с доверительной вероятностью 0,9 количество карбонизированного остатка обмолота проса в составе композита принимаем 20 %.

Таблица 2

Параметры линейной зависимости $Y = aX + b$ и коэффициенты парной корреляции между признаками X и Y

Y	$a \pm s_a$	$b \pm s_b$	r
$Y1$	0,2 ± 0,06	43 ± 1,73	0,91
$Y2$	0,033 ± 0,008	– 0,15 ± 0,22	0,95
$Y3$	0,24 ± 0,06	– 0,5 ± 1,78	0,93

Выводы

В результате проделанной работы было подобрано оптимальное содержание наполнителя для получения композита для очистки сточных вод от ИТМ (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}). Показано, что добавка 20 % карбонизированного обмолота проса в качестве наполнителя для композита на основе хитозана отвечает требованием ГОСТ по механическим показателям и обладает лучшей сорбционной емкости по ИТМ. Проведено математическое описание процесса получение композита. Микроструктурные исследования показали наличие пористой поверхности композита по сравнению с исходным хитозаном, что обуславливает его адсорбционные свойства.

Список литературы

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. [Текст] / М.Л. Кербер – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

2. Алексева О. Наноматериалы. Нанокомпозиты на основе хитозана [Текст] / О. Алексеева // Перспективные технологии. ПерсТ. – 2015. Т. 22, выпуск 8. – С. 2–4.

3. Патент РФ № 2376019 Голунова А.С., Артюхов А.А., Фомина А.П., Штильман М.И.

4. Голунова А.С. Пористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и его производных, содержащих заряженные группы [Текст] / А.С. Голунова, А.А. Артюхов, А.П. Фомина, М.И. Штильман // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24, № 4 (109). – С. 25–29.

5. Абдулин В.Ф. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных [Текст] / В.Ф. Абдуллин, С.Е. Артеменко, О.С. Арзамасцев // Химические волокна. – 2008. – № 6. – С. 21–24.

6. Тарановская Е.А. Очистка сточных вод с применением хитозана [Текст] / Е.А. Тарановская, Н.А. Собгайда, И.П. Алферов, П.А. Морев // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – № 10 (85). – С. 322–326.

7. Собгайда Н.А. Влияние модифицирования шелухи пшеницы на ее сорбционные свойства к ионам Pb2+, Cd2+, Zn2+ и Cu2+[Текст] / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. – 2010. – Т 53, № 11. – С. 36–40.

8. Патент № Пат. № 2429069 Российская Федерация, МПК B 01 J 20/24, B 01 J 20/28. Сорбент для очистки сточных вод [Текст].

9. Брайнина Х.З. Инверсионные электроаналитические методы [Текст] / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман. – М.: Химия, 1988. – 239 с.

10. ГОСТ Р 51641–2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. [Текст] – М.: Стандартинформ, 2000. – 14 с.