

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ТЕРМОЛИЗОМ И МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ ХИТОЗАНА

© 2020 г. Н. Ш. Лебедева, С. С. Гусейнов, Ю. А. Губарев, Е. С. Юрина*,
А. И. Вьюгин, О. Н. Гаврилова

*Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия
e-mail: yurina_elena77@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 июля 2020 г.
После доработки 24 августа 2020 г.
Принято к печати 29 августа 2020 г.

Изучена возможность получения графитоподобных структур из хитозана методом микроволновой обработки. Проведен сравнительный анализ продуктов пиролиза и микроволновой обработки хитозана.

Ключевые слова: хитозан, термолиз, графитоподобные структуры

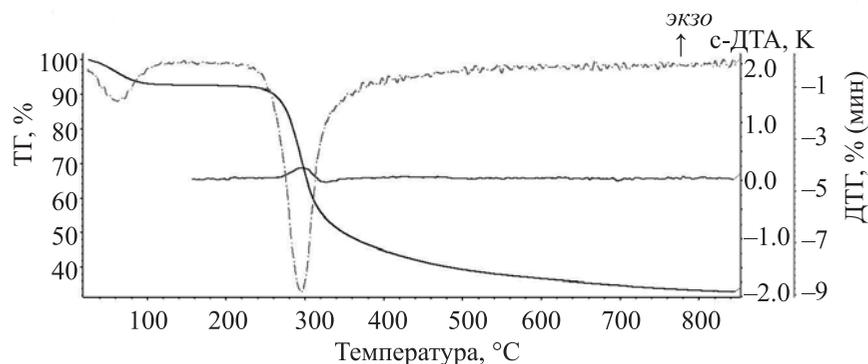
DOI: 10.31857/S0044460X20110219

Хитозан представляет собой линейный полисахарид, состоящий из случайно распределенных β -(1 \rightarrow 4)-связанных D-глюкозаминовых и N-ацетил-D-глюкозаминовых звеньев. Соотношение N-ацетил-D-глюкозаминовых к D-глюкозаминовым звеньям определяет степень деацетилирования. Хитозан – один из основных катионных полимеров и второй по распространенности полисахарид в природе [1]. Хитозан биосовместим и нетоксичен, что обуславливает возможность его применения в биомедицине в качестве носителя различных терапевтических агентов: пептидов, белков, вакцин, ДНК, порфиринов, лекарственных средств [2]. Хитозан широко применяется в качестве ранозаживляющего, противоожогового средства, а также в генной терапии [3, 4].

В хитозане присутствует большое количество свободных аминогрупп, способных связывать ионы водорода и ионы *d*-металлов. Это свойство лежит в основе использования хитозана в качестве сорбента, анионита, инактиватора. В последние годы исследуется получение из полисахаридов активированных углей. По химическому строению активированные угли – конденсированные ароматические графитоподобные структуры с различны-

ми функциональными группами. В зависимости от условий получения или обработки (активации) активированного угля можно добиться получения материалов с различной удельной поверхностью и пористостью, а также материалов с разным объемом и формой пор. Активированные угли широко применяются как эффективные адсорбенты для удаления различных органических и неорганических загрязнителей, полярных и неполярных соединений из водной фазы или из газовой среды [5]. Активированные угли перспективны как электродные материалы для суперконденсаторов [6, 7], они могут применяться в солнечной энергетике [8], в пищевой промышленности [9], в катализе [10, 11], при экстракции [12].

Полисахариды, отличающиеся высоким содержанием углерода, можно рассматривать как легкодоступное, возобновляемое сырье для получения активированных углей. В настоящее время разрабатывается технология получения активированных углей из целлюлозы, хитозана и других полисахаридов методом пиролиза. Графитоподобные структуры из полисахаридов получают термообработкой при 700–800°C в инертной среде; в исходный биополимер могут вводиться различные



Термограмма хитозана с M 200 кДа и степенью деацетилирования 83% в атмосфере аргона.

активаторы (H_2O_2 , KOH , Na_2CO_3 , $ZnCl_2$ [13, 14]), изменяющие текстурные свойства карбонизированного материала. Процесс термообработки ограничен по объему/массе загружаемой партии сырья в связи с градиентом температур, длителен, многостадийен, требует определенной дисперсности исходного сырья. В связи с этим актуален поиск новых способов получения активированных углей, например, микроволновой обработкой полисахаридов. В промышленности и для научных исследований используют две частоты микроволнового излучения: 915 ± 25 и 2450 ± 13 МГц [15]. К достоинствам микроволновой обработки относятся отсутствие ограничений по объему/массе загружаемого сырья, высокая скорость и селективность процесса. Первые работы по модификации полисахаридов с использованием микроволнового излучения были опубликованы в начале 2000-х годов [16] и с тех пор число работ по микроволновому синтезу и модификации полисахаридов растет лавинообразно, что свидетельствует о перспективности микроволновой обработки.

Нами проведен сравнительный анализ продуктов пиролизной и микроволновой обработки хитозана. Термограмма пиролиза хитозана в среде аргона представлена на рисунке. Убыль массы исследуемого образца сопровождается высокой скоростью удаления газообразных веществ и протекает до температуры $380^\circ C$ [17, 18]. На первом этапе (до $160^\circ C$) удаляется адсорбированная и H -связанная вода, далее происходит деструкция хитозана, начинающаяся со стадий элиминирования (дезаминирования, межмолекулярной дегидратации, деацетилирования) [18]. С $200^\circ C$ фиксируются случайные эпизоды разрыва гликозидной

связи. Следующий этап сопровождается монотонной убылью массы. Состав продуктов пиролиза в температурном интервале 380 – $700^\circ C$ не анализировался.

ИК спектр образца хитозана, нагретого до $380^\circ C$, существенно изменяется по сравнению со спектром исходного хитозана. В области высоких частот исчезает характеристическая полоса валентных колебаний связей $O-H$, $N-H$ при 3410 см^{-1} , уменьшается интенсивность полосы асимметричных валентных колебаний групп CH_2 в области 2929 см^{-1} [19]. В ИК спектре образца хитозана после термообработки появляются характеристические полосы валентных симметричных колебаний групп NH_2 (3255 см^{-1}) и валентных асимметричных колебаний связи $N-H$ (3164 см^{-1}) в группах CH_2NH_2 . Новая слабая полоса при 2856 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям группы CH_2 в составе ароматических или непредельных углеводородов.

Среднечастотная область ИК спектров образцов после термообработки по сравнению с исходным хитозаном менее разрешена, полностью исчезают полосы поглощения при 2044 (соли первичных аминов, валентные колебания NH_3^+), 1515 (амид II, валентные колебания CN и деформационные колебания NH), 1249 (валентные колебания CN), 1153 и 1089 см^{-1} (типичные полосы для полисахаридной структуры $C-O-C$), а также полоса около 897 см^{-1} (деформационные колебания CH -пирозольного кольца) [19, 20]. В ИК спектре образца хитозана после термообработки при $380^\circ C$ уменьшается интенсивность колебательной полосы при 1619 см^{-1} (амид I, валентные колебания амидных групп $CONH$ и деформационное колебание NH_2) и

появляется полоса при 1613 см^{-1} , которую можно отнести как к полосе амид I, так и к колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца [21]. Регистрируется новая полоса при 1382 см^{-1} (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в алкильных группах и в группе NHCO).

В низкочастотной области ИК спектра образца хитозана после термообработки регистрируются новые полосы поглощения при 790 (верное колебание NH_2 в группах CH_2NH_2), 1311 (деформационные колебания $=\text{C}-\text{H}$ в алкенах), 674 и 624 см^{-1} (характеристические колебания алкенов).

Все перечисленные изменения в ИК спектрах хитозана позволяют утверждать, что при достижении 380°C в структуре полисахарида происходят необратимые изменения, связанные с деструкцией основной цепи и частичной деструкцией пиранозных циклов. В составе продуктов термолиза хитозана при 380°C присутствуют насыщенные и ненасыщенные углеводороды, производные аминов и амидов.

Дальнейшее повышение температуры до 600 и 760°C приводит к образованию не регистрируемых в ИК спектре соединений, что возможно при отсутствии изменений дипольного момента при колебании атомов в структуре, построенной из идентичных атомов, например, из углерода.

В ИК спектре образца хитозана, нагретого до 600°C , регистрируются две очень широкие полосы пропускания: слабая при 3480 см^{-1} и сильная при 1616 см^{-1} . Относительно природы этих полос мнения разнятся: по мнению одних, эти полосы характерны для первичного амида [22], по другим сведениям [23], полоса при 1610 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ в графитоподобных структурах или колебаниями групп атомов $\text{C}-\text{C}$, конъюгированных с $\text{C}=\text{O}$. Полоса в области $800-840\text{ см}^{-1}$ характерна для непредельных разветвленных углеводородов; в диапазоне $1000-800\text{ см}^{-1}$ активны связи $\text{C}-\text{C}$, входящие в состав непредельных углеводородов, и группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ однозамещенных эпоксидов. Очень широкое малоинтенсивное поглощение в области $1100-800\text{ см}^{-1}$ характерно для большого многообразия структур малой полярности. Полосы в ИК спектре образца хитозана, нагретого до 760°C , более узкие, следовательно, происходит дальнейшая модификация карбонизатов, и разнообразие продуктов пиролиза

уменьшается.

Деструкция полисахаридов микроволнами – сложный и многофакторный процесс. В полимерах появляются механически индуцированные сдвиговые напряжения, создаваемые колебаниями макромолекул и приводящие к разрыву цепи полимера. В отличие от пиролиза и термоокисления, при микроволновой обработке разрыв цепи – не случайное событие [24, 25]. На начальном этапе обработки за счет сдвиговых напряжений разрушаются длинные цепи, т. е. происходит деполимеризация до олигомеров. Вероятно, этот механизм реализуется в хитозанах, так как его мономерные звенья связаны гликозидной связью ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), а энергия микроволнового излучения поглощается полярными группами, что вызывает снижение энергии активации и увеличение реакционной способности [26]. Полученные таким образом олигомеры подвергаются дальнейшей деструкции за счет вызываемой микроволнами миграции или вращения заряженных частиц, поляризации и ориентации полярных групп относительно электромагнитного поля; возрастающее межмолекулярное трение приводит к усилению поглощения микроволн и генерации тепла [27]. Действие всех перечисленных факторов приводит к образованию структуры, имеющей малую ИК-спектральную активность. Сравнение образцов, полученных при пиролизе хитозана в атмосфере аргона и при микроволновой обработке, показало химическое сходство структур. ИК спектр хитозана после микроволновой обработки более разрешен, что свойственно для большей структурированности и меньшего разнообразия продуктов деструкции.

Проведенное исследование показало, что графитоподобные структуры могут быть получены микроволновой обработкой хитозана; в дальнейшем предполагается оценить свойства полученных материалов, их текстурные характеристики (удельную поверхность, объем, форму и распределение пор по размерам), выяснить, как влияют условия обработки (мощность, продолжительность) на выход и свойства графитоподобных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан с M 200 кДа, степень деацетилирования 83% (ЗАО «Биопрогресс», Россия). Образцы использовали без предварительной очистки, доля основного вещества не

менее 95%.

Все измерения при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполняли относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей. Калибровку температуры и чувствительности калориметра проводили путем измерения температур и энтальпий фазовых переходов для 11 стандартных веществ (Hg, C₆H₁₂, C₁₂H₁₀, KNO₃, RbNO₃, In, Bi, Sn, Zn, KClO₄, CsCl). Точность измерения температуры 0.1°C. Точность взвешивания ±0.01 мг (Sartorius M2P balance). Термогравиметрический анализ проводили на микро-термовесах TG 209 F1 (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия). Порошкообразные образцы (4–7 мг) помещали в платиновые тигли и нагревали со скоростью 10 град/мин в динамической атмосфере сухого аргона с расходом газа 30 мл/мин от комнатной температуры до 800°C. Точность измерения массы образца на микро-термовесах составляла 1×10⁻⁶ г. Микроволновую обработку образца проводили в течение 10 мин в микроволновой системе подготовки проб (750 Вт, частота 2.45 ГГц) MC-6 (Санкт-Петербург, Россия). ИК спектры регистрировали в таблетках KBr на приборе Avatar 360 FTIR (Thermo Nicolet Corporation, США).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 01201260481 с использованием оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choi C., Nam J.P., Nah J.W. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. Vol. 33. P. 1. doi 10.1016/j.jiec.2015.10.028
- Lebedeva N.S., Gubarev Y.A., Yurina E.S., Smirnova E.N., Syrбу S.A. // Colloid. Polym. Sci. 2017. Vol. 295. N 11. P. 2173. doi 10.1007/s00396-017-4191-9
- Большаков И. Н. // Рыбпром. 2010. № 2. С. 42.
- Kumar M.R., Muzzarelli R.A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A. J. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 12. P. 6017. doi 10.1021/cr030441b
- Kaźmierczak J., Nowicki P., Pietrzak R. // Adsorption. 2013. Vol. 19. N 2. P. 273. doi 10.1007/s10450-012-9450-y
- Sun W., Lipka S.M., Swartz C., Williams D., Yang F. // Carbon. 2016. Vol. 103. P. 181. doi 10.1016/j.carbon.2016.02.090
- Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J.F., Chesneau M. // J. Power Sources. 2001. Vol. 101. N 1. P. 109. doi 10.1016/S0378-7753(01)00707-8
- Bader N., Ouederni A. // J. Energy Storage. 2017. Vol. 13. P. 268. doi 10.1016/j.est.2017.07.013
- Mudoga H.L., Yucel H., Kincal N.S. // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. N 9. P. 3528. doi 10.1016/j.biortech.2007.07.058
- Tsyntsarski B., Stoycheva I., Tsoncheva T., Genova I., Dimitrov M., Petrova B., Paneva D., Cherkezova-Zheleva Z., Budinova T., Kolev H., Gomis-Berenguer A., Ania C.O., Mitov I., Petrov N. // Fuel Process. Technol. 2015. Vol. 137. P. 139. doi 10.1016/j.fuproc.2015.04.016
- Santoro D., de Jong V., Louw R. // Chemosphere. 2003. Vol. 50. N 9. P. 1255. doi 10.1016/S0045-6535(02)00579-9
- Cui J., Zhang L. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 158. N 2–3. P. 228. doi 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001
- Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y., Guo Y. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 163. N 1. P. 39. doi 10.1016/j.cis.2011.01.006
- Nguyen T.D., Moon J.I., Song J.H., Kim T.N. // Korean J. Mater. Res. 2012. Vol. 22. N 6. P. 321. doi 10.3740/MRSK.2012.22.6.321
- Komarov V.V. Handbook of dielectric and thermal properties of materials at microwave frequencies. Boston; London: Artech House, 2012. P. 159.
- Cao Z., Ge H., Lai S. // Eur. Polym. J. 2001. Vol. 37. N 10. P. 2141. doi 10.1016/S0014-3057(01)00070-2
- Lebedeva N.S., Guseinov S.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A., Koifman O.I. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. Vol. 137. P. 1153. doi 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.051
- Лебедева Н.Ш., Гусейнов С.С., Юрина Е.С., Вьюгин А.И. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1925; Lebedeva N.S., Guseynov S.S., Yurina E.S., Vyugin A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2432. doi 10.1134/S107036321912017X
- Kumirska J., Czerwicka M., Kaczyński Z., Bychowska A., Brzozowski K., Thöming J., Stepnowski P. // Mar. Drugs. 2010. Vol. 8. N 5. P. 1567. doi 10.3390/md8051567
- Piątkowski M., Janus Ł., Radwan-Pragłowska J., Bogdał D., Matysek D. // Colloids Surf. (B). 2018. Vol. 164. P. 324. doi 10.1016/j.colsurfb.2018.01.061
- Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Асваров А.Ш., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г. // Вестн. ДНЦ РАН. 2012. № 45. С. 32.

22. Кишибаев К.К., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Атчабарова А.А., Ефремов С. А., Нечипуренко С.В., Мухин В.М. // Вестн. КазНТУ. Химико-металлургические науки. 2014. № 4. С.344.
23. Gomez-Serrano V., Pastor-Villegas J., Perez-Florindo A., Duran-Valle C., Valenzuela-Calahorro C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1996. Vol. 36. N 1. P. 71. doi 10.1016/0165-2370(95)00921-3
24. Wasikiewicz J.M., Yeates S.G. // Polym. Degrad. Stab. 2013. Vol. 98. N 4. P. 863. doi 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.028
25. Makuuchi K. // Radiat. Phys. Chem. 2010. Vol. 79. N 3. P. 267. doi 10.1016/j.radphyschem.2009.10.011
26. Galema S.A. // Chem. Soc. Rev. 1997. Vol. 26. N 3. P. 233. doi 10.1039/CS9972600233
27. Li K., Xing R., Liu S., Qin Y., Meng X., Li P. // Int. J. Biol. Macromol. 2012. Vol. 51. N 5. P. 767. doi 10.1016/j.ijbiomac.2012.07.021

Method for Producing Graphite-Like Chitosan Structures by Thermolysis and Microwave Irradiation

N. Sh. Lebedeva, S. S. Guseinov, Y. A Gubarev, E. S. Yurina*, A. I. Vyugin, and O. N. Gavrilova

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

**e-mail: yurina_elen77@mail.ru*

Received July 2, 2020; revised August 24, 2020; accepted August 29, 2020

The possibility of obtaining graphite-like structures from chitosan by microwave processing was studied. A comparative analysis of the products of pyrolysis and microwave treatment of chitosan was carried out.

Keywords: chitosan, thermolysis, graphite-like structures