

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХИТИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ МОНТМОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ

© А. М. Бочек, И. В. Серов, И. Л. Шевчук, В. К. Лаврентьев, Е. Н. Попова, Е. Н. Власова, Б. З. Волчек, Е. В. Юдин

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31
E-mail: abochek@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2019 г.

После доработки 20 января 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

Изучены реологические свойства растворов целлюлозы и хитина с добавками наночастиц монтмориллонита в водно-щелочных смесях NaOH/мочевина/тиомочевина. С помощью метода рентгеновской дифракции установлено, что наночастицы монтмориллонита в гидратцеллюлозных и хитиновых пленках находятся в интеркалированном состоянии. На основании анализа ИК-Фурье-спектров композиционных пленок показано, что в обеих полимерных системах наблюдается смещение полосы поглощения групп Si–O. Введение монтмориллонита в матрицы гидратцеллюлозы и хитина приводит к увеличению остаточной массы (при 800°C) и небольшому снижению температуры начала разложения и температуры максимальной скорости разложения.

Ключевые слова: целлюлоза; хитин; наночастицы монтмориллонита; реологические свойства

DOI: 10.31857/S0044461820040118

В последние два десятилетия интенсивно изучаются свойства композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров с добавками наночастиц разного происхождения (природных и синтетических). Композиты на основе синтетических полимеров с добавками минеральных наночастиц получили широкое применение в технических областях. Путем введения в полимерную матрицу наночастиц добиваются существенного повышения механических характеристик полимерных материалов, их термостойкости, барьерных свойств и т. п. На основе природных полимеров с введенными в их состав минеральными и полимерными органическими наночастицами (нанофибриллами) [1–4]

получают полимерные нанокомпозиты, которые являются биоразлагаемыми вследствие природы этих полимеров, что является весьма важным в контексте охраны окружающей среды и снижения ее загрязнения, и такие композиционные материалы могут использоваться в качестве упаковочных материалов с пониженной газопроницаемостью для пищевых продуктов [5, 6].

Вопросам получения композиционных материалов на основе целлюлозы и ее производных, а также хитозана с добавками наночастиц монтмориллонита (ММТ) уделяется достаточно внимания. В зависимости от выбранного растворителя для полимера и условий приготовления дисперсии наночастиц ММТ

в полученном полимерном композите наночастицы монтмориллонита могут находиться в интеркалированном или эксфолированном состоянии. В работе [7] изучена структурная организация гидратцеллюлозных волокон с добавками монтмориллонита и бентонита, полученных из растворов целлюлозы в метилморфолин-N-оксиде (ММО), и показано, что наночастицы монтмориллонита и бентонита находятся в интеркалированном состоянии. В других работах было показано, что в гидратцеллюлозной матрице, сформированной из раствора полисахарида в ММО с добавкой монтмориллонита, наночастицы находятся в эксфолированной форме [8, 9]. Введение наночастиц монтмориллонита в полимерную матрицу приводит к улучшению прочностных характеристик композиционных гидратцеллюлозных пленок и волокон [9] и изменению их термостабильности и проницаемости в отношении газов [8].

Подобное разнообразие форм монтмориллонита (интеркалированная или эксфолированная) наблюдается и для полимерных композитов на основе другого полисахарида — хитозана. В ряде работ показано, что наночастицы ММТ в хитозановой матрице находятся в интеркалированной форме [10, 11]. Взаимодействие между поверхностью наночастиц монтмориллонита и макромолекулами полисахарида происходит через образование водородных связей и за счет электростатического взаимодействия (замены аниона у протонированных аминогрупп) [12, 13]. Электростатическое взаимодействие между протонированными аминогруппами и отрицательными зарядами на поверхности нанопластин подтверждено в работе [14], в которой показано, что по мере роста концентрации наночастиц монтмориллонита в полимерной матрице степень интеркалирования (расстояние между поверхностью пластин) снижается и приближается к слоистой структуре, близкой к исходной структуре ММТ. Отметим, что в зависимости от количества введенного минерального наполнителя в матрицу хитозана могут наблюдаться интеркалированная и эксфолированная формы наночастиц ММТ [15, 16].

Форма, в которой находятся наночастицы монтмориллонита в полимерной матрице, зависит от предыстории приготовления дисперсии наночастиц, природы используемого растворителя и от сродства между макромолекулами полимера и поверхностью наночастиц (гидрофильные/гидрофобные полимеры и наночастицы с гидрофильной/гидрофобизованной поверхностью).

В последние годы интенсивно исследуются условия растворения целлюлозы и хитина в водно-щелочных системах с добавками мочевины и тиомо-

чевины [17–20]. Из раствора целлюлозы с добавкой монтмориллонита в водной системе LiOH/мочевина получены пленки и показано, что наночастицы в гидратцеллюлозной матрице находятся в интеркалированной форме [21]. Следует отметить, что авторы работы [21] дисперсию монтмориллонита предварительно готовили в водно-щелочной среде. Поэтому неизвестно, в какой форме находились наночастицы монтмориллонита перед их смешением с раствором целлюлозы в том же растворителе.

Представляет научный и практический интерес получение нанокомпозиционных пленок/волокон на основе целлюлозы и хитина из их растворов в общем растворителе с добавками наночастиц монтмориллонита. Получение композиционных пленок хитина с монтмориллонитом позволит выявить влияние на структурную организацию наночастиц монтмориллонита в полимерной матрице природы используемого растворителя и строения полимера (гидрофильный/гидрофобный).

Цель работы — сравнительные исследования реологических свойств растворов смесей целлюлозы и хитина с монтмориллонитом в водно-щелочных средах с добавками мочевины (М) и тиомочевины (ТМ), а также структурной организации, термостойкости и морфологических особенностей полученных композиционных пленок.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали образцы древесной отбеленной целлюлозы со степенью полимеризации (СП) 450 и хитин из панцирей североморской креветки с СП ≈ 1350 . СП целлюлозы определяли по вязкости ее растворов в кадоксене с использованием уравнения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ СП}^{0.9}$ [22], а СП хитина — по вязкости в диметилацетамиде с добавками хлорида лития (ДМАА/LiCl) с использованием уравнения $[\eta] = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ ММ}^{0.69}$ [23]. Минеральным наполнителем служил гидрофильный монтмориллонит марки Closite Na-формы Southern Clay Products (США) с катионной обменной емкостью 92.6 мэкв/100 г.

Целлюлоза лучше растворяется в тройной смеси NaOH/мочевина/тиомочевина (NaOH/М/ТМ), чем в двойных смесях (NaOH/М или NaOH/ТМ) [24]. Хитин хорошо растворяется в водных смесях NaOH/М [25]. При изучении особенностей растворения целлюлозы и хитина в водно-щелочных растворах было установлено, что целлюлоза и хитин хорошо растворяются в общем растворителе состава 10% NaOH, 5% мочевины и 5% тиомочевины [26,

27]. Поэтому в качестве общего растворителя для целлюлозы и хитина использовали водный раствор состава NaOH/М/ТМ (10/5/5).

Раствор хитина [3%-ный (мас.)] готовили следующим способом: навеску (3 г) полисахарида помещали в 97 г растворителя и интенсивно перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Затем полученную смесь замораживали в среде жидкого азота до твердого состояния (-25°C) и помещали на хранение при -12.5°C в течение 12 ч, после чего размораживали и механически перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Весь цикл проводили дважды. Полученный вязкий раствор хитина фильтровали под давлением при 10°C через 5 слоев стеклоткани. В растворы хитина вводили расчетное количество дисперсии монтмориллонита в NaOH/М/ТМ для получения смесей, содержащих 1, 3, 5, 7 и 10% монтмориллонита относительно массы полимера.

Раствор целлюлозы [3%-ный (мас.)] готовили по методике, описанной в [26]. Навеску полимера (3 г) помещали в 97 г смеси NaOH/М/ТМ и интенсивно механически перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего выдерживали смесь при температуре -12.5°C в течение 12 ч. Полученный раствор механически перемешивали в течение 1 ч при постепенном повышении температуры до 20°C , а затем фильтровали под давлением.

Монтмориллонит предварительно заливали дистиллированной водой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 ч, после чего дополнительно диспергировали в течение 0.5 ч на ультразвуковой установке ИЛ 100-6 (Россия). Получали 5%-ную дисперсию монтмориллонита, в которой наночастицы находятся в эксфолиированной форме [28]. Затем

монтмориллонит центрифугировали и набухшие наночастицы монтмориллонита помещали в растворитель для полисахаридов (NaOH/М/ТМ).

Реологические свойства растворов исследовали с помощью ротационного вискозиметра Реотест 2.1 с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в интервале напряжений 3–600 Па в интервале температур $20\text{--}40^{\circ}\text{C}$. Хитиновые и гидратцеллюлозные композиционные пленки получали способом мокрого формования с помощью фильеры с регулируемым зазором путем нанесения раствора на стеклянные пластины, которые затем погружали в осадительную ванну. В качестве осадительной ванны использовали 5%-ный (мас.) водный раствор сульфата натрия. Сформованные пленки отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (рН 7.0), затем споласкивали в этиловом спирте и сушили при температуре $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ в сушильном шкафу.

Для изучения структурной организации композитов использовали методы рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-Фурье-спектры пленок регистрировали на спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения Pike с рабочим элементом ZnSe. Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке ДРОН-2.0. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha_1$, монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм. Термостойкость исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Термогравиметрический анализ проводили на установке Netzsch TG 209 F1 (термомикровесы). Образец помещали в открытый тигель (Al_2O_3), который устанавливали в держатель.

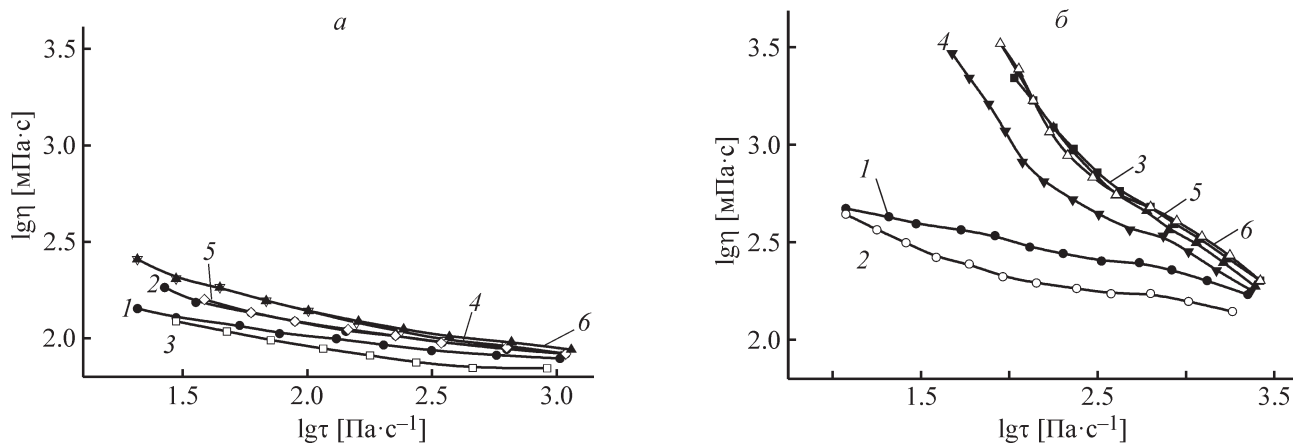


Рис. 1. Кривые течения 3%-ных растворов целлюлозы (а, 1), хитина (б, 1) и смесей полисахаридов с добавками монтмориллонита (2–6) при 20°C .

Содержание монтмориллонита (мас%): 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 7, 6 — 10.

Испытания проводили в интервале температур 30–800°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в инертной среде (аргон). Масса исходных образцов составляла 2–3 мг.

Обсуждение результатов

Кривые течения растворов смесей целлюлозы и хитина с добавками монтмориллонита представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей (рис. 1). Вязкость раствора хитина существенно больше вязкости раствора целлюлозы, что может быть связано со значительно большей молекулярной массой хитина (СП 1350) в сравнении с целлюлозой (СП 350). Кроме того, может быть разным термодинамическое сродство смешанного растворителя с целлюлозой и хитином. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о величине второго вириального коэффициента или параметра взаимодействия Флори полимер–растворитель для целлюлозы и хитина в тройной системе NaOH/М/ТМ.

Введение наночастиц монтмориллонита в растворы целлюлозы и хитина вызывает разное изменение вязкости систем (рис. 2). Для растворов целлюлозы с монтмориллонитом наблюдается тенденция незначительного повышения вязкости. В случае растворов хитина с монтмориллонитом видна другая картина: наблюдается общая тенденция существенного увеличения вязкости, но при введении в раствор небольших количеств наполнителя (1.0–1.5 мас%) вначале происходит снижение вязкости. При дальнейшем увеличении содержания монтмориллонита наблюдается резкое повышение вязкости смеси. Уменьшение

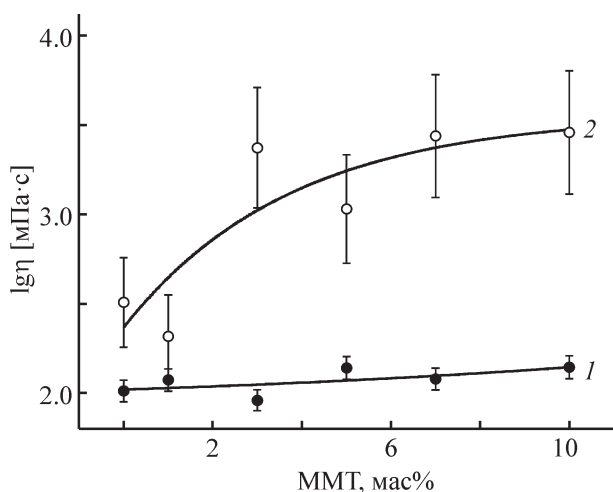


Рис. 2. Зависимость вязкости 3%-ных растворов целлюлозы (1) и хитина (2) от содержания монтмориллонита ($\lg \tau = 2.0$).

вязкости растворов и расплавов полимеров при добавлении небольшого количества наночастиц описано и для других полимерных систем [29, 30]. Снижение вязкости авторы опубликованных работ объясняют адсорбцией определенной доли макромолекул полимера на поверхности наночастиц, что приводит к уменьшению средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе (расплаве), а также скольжению покрытых макромолекулами частиц в потоке и т. п. Следует отметить, что снижение вязкости растворов при введении в них малых количеств монтмориллонита может быть связано также с нарушением структуры концентрированных растворов полисахаридов. Такой эффект наблюдался для водных растворов карбоксиметилцеллюлозы с монтмориллонитом [28] и водных уксуснокислых растворов хитозана с монтмориллонитом [31]. При дальнейшем увеличении концентрации монтмориллонита вязкость растворов возрастает, что свидетельствует о преобладании влияния количества и размеров наночастиц на течение жидкости в потоке.

Из изученных растворов смесей целлюлоза–монтмориллонит и хитин–монтмориллонит методом мокрого формования получены пленки и изучена их структурная организация. Для интерпретации полученных результатов необходимо знать, в какой форме находились наночастицы монтмориллонита перед введением их в растворы целлюлозы и хитина. Монтмориллонит в исходном состоянии представляет собой микрочастицы, содержащие пакеты алюмосиликатных наночастиц, расстояние между которыми $d = 1.25$ нм, что следует из наличия рефлекса 001 при угле $2\theta = 7.5^\circ$ (рис. 3). После диспергирования монтмориллонита в воде и в водном растворе NaOH/М/ТМ были сняты рентгенодифрактограммы полученных

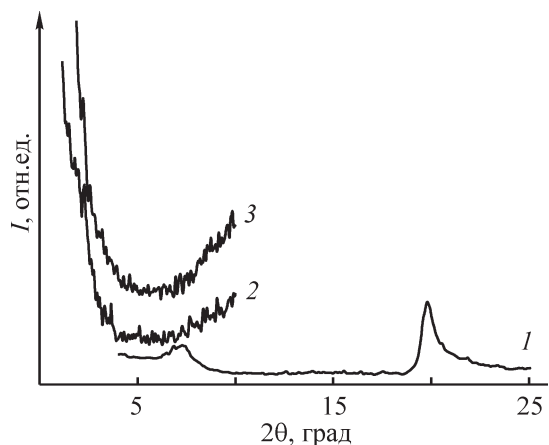


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы исходного монтмориллонита (1), суспензии наночастиц в растворе NaOH/мочевина/тиомочевина (2) и в воде (3).

концентрированных суспензий. В воде и в водном растворе NaOH/М/ТМ рефлекс 001 в интервале углов $2\theta = 1.1\text{--}10.0^\circ$ отсутствует. Это свидетельствует о том, что наночастицы монтмориллонита перед их введением в растворы целлюлозы и хитина находились в эксфолиированном состоянии.

Отсутствие на рентгенодифрактограммах гидратцеллюлозы рефлексов при угле 2θ менее 12° [32] и у хитина при угле 2θ менее 9° [33] позволяет надежно регистрировать изменения структурной организации монтмориллонита в композиционных пленках полисахарид–монтмориллонит (рис. 4). В гидратцеллюлозных пленках наночастицы монтмориллонита находятся в интеркалированном состоянии, о чем свидетельствует рефлекс 001 при угле $2\theta = 6.2^\circ$. При этом положение рефлекса не изменяется при изменении концентрации монтмориллонита (рис. 4, а). Для композиционных пленок хитин–монтмориллонит наблюдается другая картина (рис. 4, б). При малом содержании монтмориллонита (1 мас%) степень интеркалирования монтмориллонита больше, чем в случае с гидратцеллюлозной пленкой ($2\theta = 4.3^\circ$). При повышении концентрации монтмориллонита до 5 мас% наблюдается сдвиг рефлекса 001 при угле 2θ от 4.3 до 6.0° , т. е. уменьшается степень интеркалирования монтмориллонита. Подобная закономерность наблюдалась для гидратцеллюлозной пленки с монтмориллонитом, полученной из водного раствора LiOH/мочевина [21]. При более высоких концентрациях сдвига рефлекса 001 не наблюдается. Таким образом, монтмориллонит в матрицах гидратцеллюлозы и хитина находится в интеркалированной форме, что хо-

рошо согласуется с ранее полученными результатами [21]. Степень интеркалирования монтмориллонита в обеих системах оказалась близкой (если судить по положению рефлекса 001 при угле 2θ при содержании монтмориллонита больше 5%). Следует отметить, что при формировании пленок в качестве осадительной ванны использовали водный раствор сульфата натрия. Нельзя исключать, что и осадительная ванна могла привести к переходу наночастиц монтмориллонита из эксфолиированного состояния (рис. 3) в интеркалированную форму в процессе формирования композиционных пленок.

С целью выяснения механизма взаимодействия макромолекул гидратцеллюлозы и хитина с монтмориллонитом были получены ИК-Фурье-спектры композиционных пленок. Вследствие значительной толщины исследуемых пленок (15–20 мкм) был использован метод нарушенного полного внутреннего отражения с глубиной проникновения 2.0–2.5 мкм. Поскольку в ИК-спектрах поверхностей с обеих сторон интенсивности полосы поглощения Si–O одинаковы и пропорциональны концентрации монтмориллонита, можно полагать, что содержание минерального наполнителя равномерно в объеме образца.

В ИК-спектре гидратцеллюлозы (рис. 5, а, кривая 1) наблюдаются характерные полосы поглощения: широкая полоса в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ для свободных OH-групп полимера и связанных внутри- и межмолекулярными водородными связями, при 2900 см^{-1} , относящаяся к CH_2 - и CH -группам, широкая интенсивная полоса в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, относящаяся к группам C–O–C и C=O глюкозных

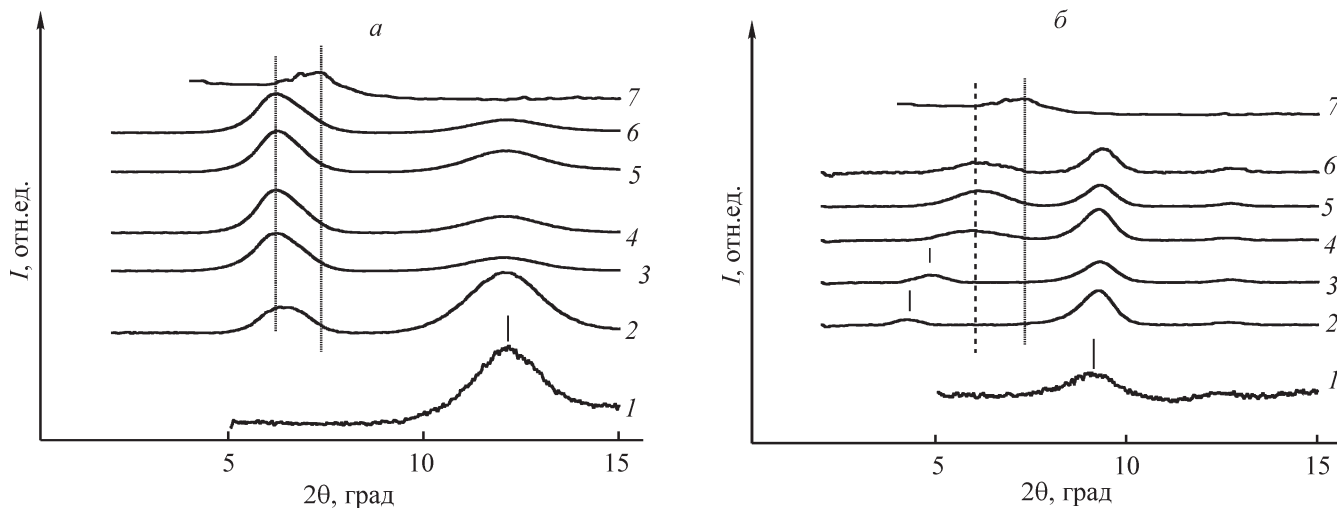


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы пленок гидратцеллюлозы (а, 1), хитина (б, 1), смесей полисахаридов с монтмориллонитом (2–6) и исходного монтмориллонита (7).

Содержание монтмориллонита (мас%): 2 — 1, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 7, 6 — 10.

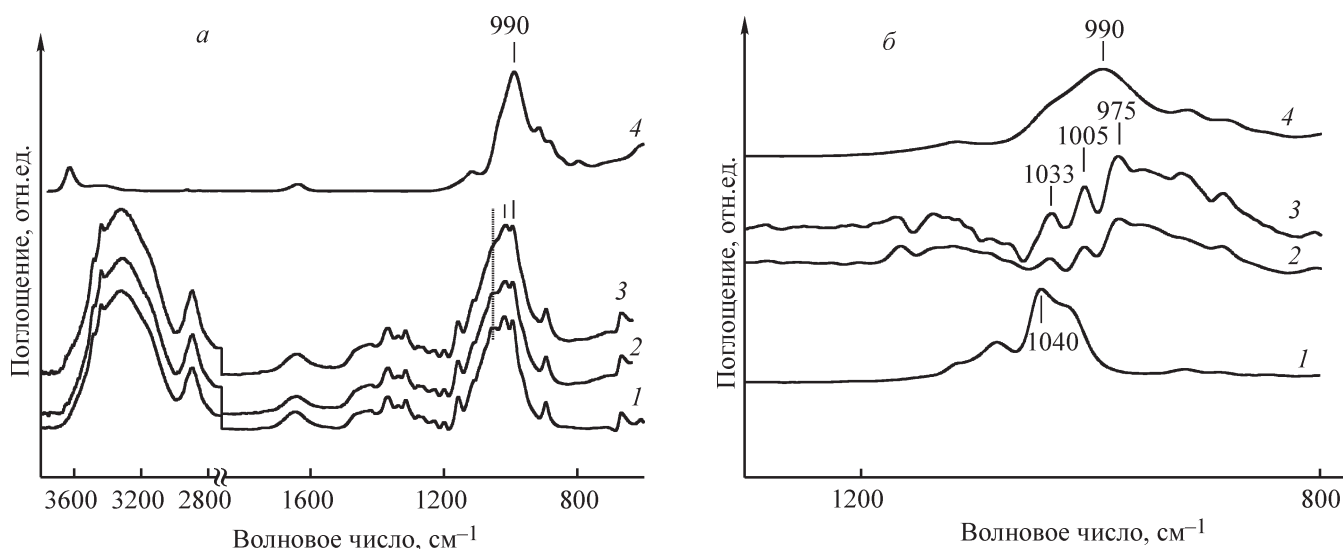


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры (а) и разностные ИК-спектры (б).

а — пленки гидратцеллюлозы (1), гидратцеллюлозы с 3 (2), 10% монтмориллонита (3) и исходного монтмориллонита (4); б — суспензия монтмориллонита в воде (1), кривые 2–4 — как на рис. 5, а.

звеньев [32]. В ИК-спектре исходного монтмориллонита (рис. 5, а, кривая 4), имеющего слоистую структуру, наблюдается полоса поглощения групп Si–O в области 950–1050 см⁻¹ [34]. В связи с тем, что полоса поглощения групп Si–O перекрывается широкой интенсивной полосой поглощения гидратцеллюлозы, были получены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектров композиционных пленок ИК-спектра чистой гидратцеллюлозной пленки (рис. 5, б). Для сравнения был получен разностный ИК-спектр суспензии монтмориллонита (наночастицы находятся в эксфолиированном состоянии) путем вычитания из ИК-спектра суспензии монтмориллонита спектра воды (рис. 5, б, кривая 4). В ИК-спектре исходного монтмориллонита наблюдается полоса поглощения при 990 см⁻¹ (рис. 5, б, кривая 4). В эксфолиированном состоянии эта полоса сдвигается к 1040 см⁻¹ (рис. 5, б, кривая 1). Наблюдаемый частотный сдвиг сложного контура полосы можно объяснить несколькими причинами. С одной стороны, уменьшением энергии взаимодействия групп Si–O вследствие их сольватации молекулами воды, приводящего к эксфолиированному состоянию нанопластин. С другой — следует учитывать, что сдвиг полосы поглощения может быть обусловлен изменением диэлектрической проницаемости межслоевого пространства монтмориллонита [34]. В композиционных пленках гидратцеллюлоза–монтмориллонит возможно взаимодействие групп Si–O с OH-группами гидратцеллюлозы через образование водородных связей. Подобное взаимодействие наблюдали для

системы карбоксиметилцеллюлоза–монтмориллонит [28]. По мере увеличения количества наночастиц монтмориллонита в гидратцеллюлозной пленке не наблюдается тенденции смещения полосы поглощения групп Si–O к частоте 990 см⁻¹, характерной для исходного слоистого монтмориллонита. Взаимное отношение интенсивностей наблюдаемых полос 1030, 1005 и 975 см⁻¹ сохраняется по мере увеличения концентрации монтмориллонита до 10%.

Для хитиновых пленок с добавками монтмориллонита (рис. 6, а) наблюдается другая закономерность. В ИК-спектре α-хитина наблюдаются характерные полосы поглощения при 3420, 3260 и 3100 см⁻¹, относящиеся к OH- и NH-группам полисахарида. Полосы поглощения при 1650 и 1620 см⁻¹ относятся к группам CO (Амид-I), 1550 см⁻¹ (Амид-II) [35] и 1250 см⁻¹ (Амид-III) [36]. Как и в случае с композиционными гидратцеллюлозными пленками с монтмориллонитом, полоса поглощения при 990 см⁻¹ в ИК-спектре монтмориллонита перекрывается с широкой интенсивной полосой поглощения хитина в области 900–1200 см⁻¹. Поэтому также были получены разностные спектры композиционных пленок хитин–монтмориллонит по той же методике, что и для гидратцеллюлозных пленок (рис. 6, б). В спектре суспензии монтмориллонита (рис. 6, б, кривая 1) наблюдается полоса поглощения при 1040 см⁻¹. По мере увеличения содержания монтмориллонита в хитиновой пленке до 10 мас% полоса при 1040 см⁻¹ смещается в сторону полосы при 990 см⁻¹, характерной для исходного слоистого монтмориллонита. Можно

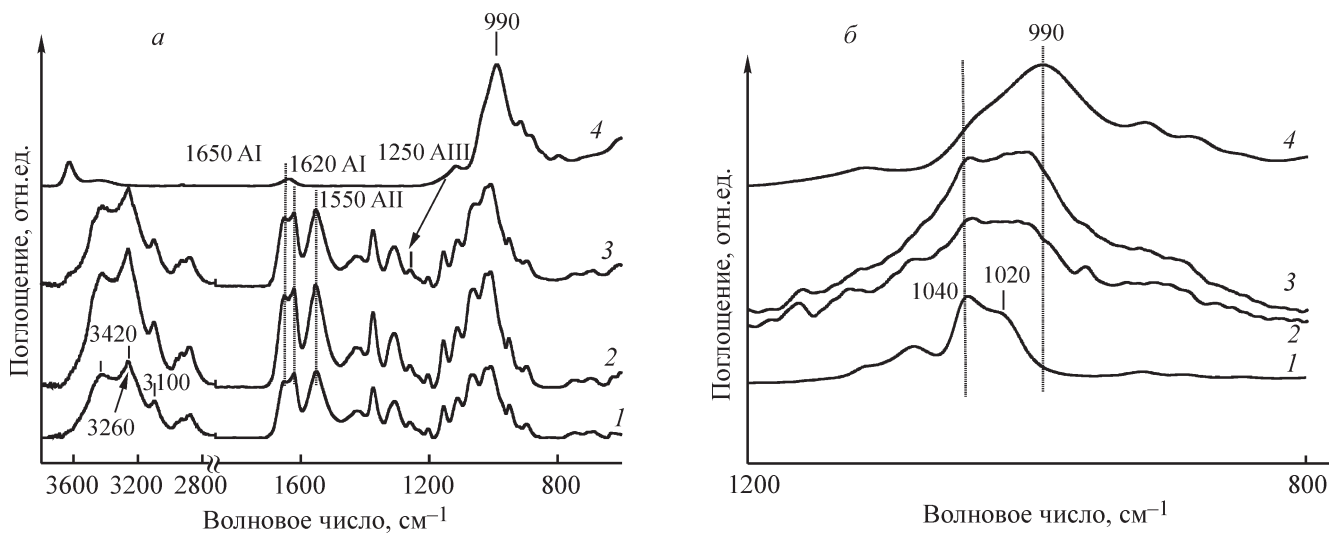


Рис. 6. ИК-Фурье-спектры (а) и разностные ИК-спектры (б).

а — пленки хитина (1), хитина с 3 (2), 10% монтмориллонита (3) и исходного монтмориллонита (4); б — суспензия монтмориллонита в воде (1), кривые 2–4 — как на рис. 6, а.

полагать, что группы Si–O на поверхности нанопластин взаимодействуют с макромолекулами целлюлозы и хитина через образование водородных связей с

ОН-группами, которые присутствуют в макромолекулах обоих полисахаридов. О таком взаимодействии свидетельствует изменение контура полосы

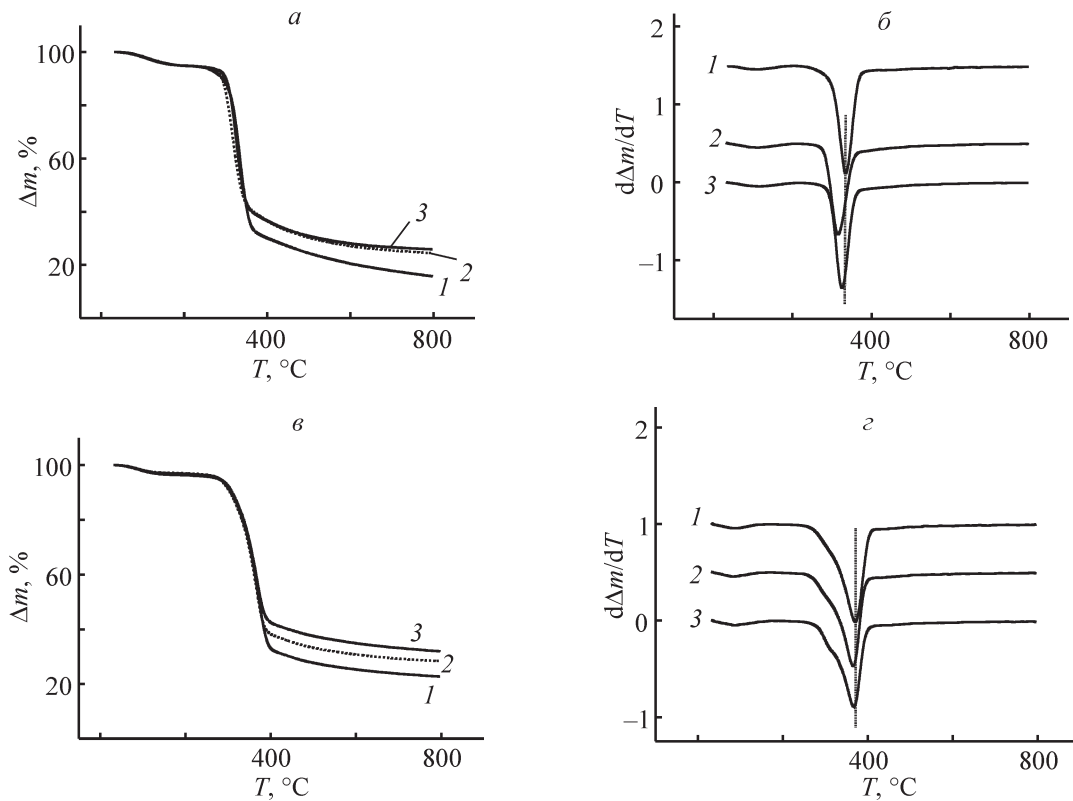


Рис. 7. Кривые термогравиметрического анализа (а, в) и их производных пленок гидратцеллюлозы (а, б, 1), хитина (в, г, 1) и их смесей с монтмориллонитом (2, 3).

Содержание монтмориллонита в гидратцеллюлозных пленках 5 (2) и 10 (3), в хитиновых – 3 (2) и 10 мас% (3).

Остаточная масса, температуры потери 5 и 10% массы пленок и температура максимальной скорости деструкции $T_{\text{макс}}$ по данным термогравиметрического анализа

Образец	Остаточная масса, %, при 800°C	Температура потери 5% массы τ_5 , °C	Температура потери 10% массы τ_{10} , °C	$T_{\text{макс}}$, °C
Целлюлоза	15.71	291	308	334
Целлюлоза + 5% монтмориллонита	24.4	292	300	315
Целлюлоза + 10% монтмориллонита	25.81	301	309	325
Хитин	22.69	299	317	370
Хитин + 5% монтмориллонита	28.29	297	314	366
Хитин + 10% монтмориллонита	31.91	304	320	367

поглощения в области 3100–3600 см⁻¹ в хитиновых пленках (рис. 6, а). В то же время изменение контура полосы поглощения в указанной области в гидратцеллюлозной пленке выражено в меньшей степени (рис. 5, а). Это может быть связано с тем, что взаимодействие групп Si–O на поверхности нанопластин с ОН-группами целлюлозы меньше, чем в случае хитина. Нельзя исключать и взаимодействия амидных групп в хитине с функциональными группами на поверхности наночастиц монтмориллонита.

Методом термогравиметрического анализа изучена термостойкость композиционных пленок (рис. 7). За температуру начала разложения ($T_{\text{разл}}$) принимали температуру, при которой наблюдается потеря 5% массы пленок. Величина $T_{\text{разл}}$ у хитина больше, чем у гидратцеллюлозы. Введение монтмориллонита в матрицу полисахаридов приводит к увеличению остаточной массы (при 800°C) и небольшому повышению значений $T_{\text{разл}}$ (см. таблицу). Полученные результаты хорошо согласуются с данными других авторов для целлюлозы с монтмориллонитом [8] и хитозана с монтмориллонитом [12, 16].

На основании производных кривых термогравиметрического анализа определена температура максимальной скорости разложения ($T_{\text{макс}}$) полимерных пленок (рис. 7, б, в). Для обеих систем наблюдается общая тенденция: введение в полимерную матрицу монтмориллонита приводит к небольшому снижению значений $T_{\text{макс}}$. Механизм влияния наночастиц монтмориллонита на протекающие реакции при разложении целлюлозы и хитина при их нагреве полностью еще не изучен [8].

Выводы

В области малых добавок наночастиц монтмориллонита (до 1%) в растворе хитина наблюдается снижение вязкости раствора, что обусловлено нарушением структуры исходного раствора полисахара-

рида при ведении наночастиц. При более высоком содержании монтмориллонита наблюдается увеличение вязкости вследствие увеличения количества минерального наполнителя. В растворе целлюлозы наблюдается только незначительное повышение вязкости с увеличением концентрации монтмориллонита.

Наночастицы монтмориллонита в гидратцеллюлозной и хитиновой матрице находятся в интеркалированной форме. Степень интеркалирования при содержании монтмориллонита свыше 5% в матрицах двух полисахаридов одинакова. Анализ ИК-Фурье-спектров показывает, что наблюдается взаимодействие функциональных групп макромолекул гидратцеллюлозы и хитина с группами на поверхности нанопластин монтмориллонита.

Введение монтмориллонита в матрицы гидратцеллюлозы и хитина приводит к увеличению остаточной массы (при 800°C), небольшому увеличению температуры начала разложения и незначительному снижению температуры максимальной скорости разложения композиционных пленок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Бочек Александр Михайлович, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4465-0649>

Шевчук Ирина Леонидовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-3138>

Серов Илья Васильевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4837-1981>

Лаврентьев Виктор Константинович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9930-4666>

Волчек Борис Захарович, к.ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7398-4424>

Власова Елена Николаевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4644-0445>

Юдин Владимир Евгеньевич, д.ф.-м.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-4767>

Попова Елена Николаевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-8994>

Список литературы

- [1] Zimmermann T., Bordeanu N., Strub E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential // Carbohydrate Polym. 2010. V. 79. N 4. P. 1086–1093. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.045>
- [2] Chen W., Yu H., Liu Y., Hai Y., Zhang M., Chen P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process // Cellulose. 2011. V. 18. N 2. P. 433–442. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>
- [3] Fan Y., Saito T., Isogai A. Individual chitin nanowhiskers prepared from partially deacetylated α -chitin by fibril surface cationization // Carbohydrate Polym. 2010. V. 79. N 4. P. 1046–1051. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.044>
- [4] Fan Y., Saito T., Isogai A. TEMPO-mediated oxidation of β -chitin to prepare individual nanofibrils // Carbohydrate Polym. 2009. V. 77. N 4. P. 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.03.008>
- [5] Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications // Trends Food Sci. Technol. 2007. V. 18. N 2. P. 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.09.004>
- [6] Prashanth K. V. H., Tharanathan R. N. Chitin/chitosan: Modifications and their unlimited application potential an overview // Trends Food Sci. Technol. 2007. V. 18. N 3. P. 117–131. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.10.022>
- [7] Melle J., Mooz M., Meister F. Nanoparticle Modified Cellulose Fibres // Macromol. Symp. 2006. V. 244. P. 166–174. <https://doi.org/10.1002/masy.200651215>
- [8] Delhom C. D., White-Ghoorahoo L. A., Pang S. S. Development and characterization of cellulose/clay nanocomposites // Composites: Part B. 2010. V. B 41. N 6. P. 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.10.007>
- [9] Бочек А. М., Забивалова Н. М., Гофман И. В., Юдин В. Е., Лаврентьев В. К., Абалов И. В. Свойства растворов целлюлозы в метилморфолин-N-оксиде с добавками наночастиц монтмориллонита и композиционных пленок на их основе // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 7. С. 1191–1195 [Bochek A. M., Zabivalova N. M., Gofman I. V., Yudin V. E., Lavrent'ev V. K., Abalov I. V. Properties of cellulose solutions in methylmorpholine N-oxide containing montmorillonite nanoparticles and of composite films thereof // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 7. P. 1261–1265. <https://doi.org/10.1134/S107042721107024X>].
- [10] Gunister E., Pestreli D., Unlu C.H., Atici O., Gungor N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems // Carbohydrate Polym. 2007. V. 67. N 3. P. 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.004>
- [11] Monvisade P., Siriphannon P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption // Appl. Clay Sci. 2009. V. 42. N 3–4. P. 427–431. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.04.013>
- [12] Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. Biopolymer-Clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite // Chem. Mater. 2003. V. 15. N 20. P. 3774–3780. <https://doi.org/10.1021/cm0343047>
- [13] Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. Chitosan-clay nanocomposites: Application as electrochemical sensors // Appl. Clay Sci. 2005. V. 28. N 1–4. Spec. Iss. P. 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.009>
- [14] Han Y. S., Lee S. H., Choi K. H., Park I. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity // J. Phys. Chem. Sol. 2010. V. 71. N 4. P. 464–467. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.012>
- [15] Wang S. F., Shen L., Tong Y. J., Chen L., Phang I. Y., Lim P. Q., Liu T. X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. N 1. P. 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.001>
- [16] Xu Y., Ren X., Hanna M. A. Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. N 4. P. 1684–1691. <https://doi.org/10.1002/app.22664>
- [17] Hu X., Du Y., Tang Y., Wang Q., Feng T., Yang J., Kennedy J. F. Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution // Carbohydrate Polym. 2007. V. 70. N 4. P. 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.002>
- [18] Wu J., Liang S., Dai H., Zhang X., Yu X., Cai Y., Zhang L., Wen N., Jiang B., Xu J. Structure and properties of cellulose/chitin blended hydrogel membranes fabricated via a solution pre-gelation technique // Carbohydrate Polym. 2010. V. 79. N 3. P. 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.022>
- [19] Zhang S., Li F. X., Yu J. Y., Hsieh Y. L. Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution // Carbohydrate Polym. 2010. V. 81. N 3. P. 668–674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.029>
- [20] Luo X., Zhang L. New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/

- urea aqueous system // *Food Res. Int.* 2013. V. 52. N 1. P. 387–400.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.05.016>
- [21] Yang Q., Wu C.N., Saito T., Isogai A. Cellulose–clay layered nanocomposite films fabricated from aqueous cellulose/LiOH/urea solution // *Carbohydrate Polym.* 2014. V. 100. P. 179–184.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.044>
- [22] Шамолина И. И., Бочек А. М., Забивалова Н. М., Власова Е. Н., Волчек Б. З., Синуицин А. П. Биохимические и физико-химические методы очистки льняных волокон // *ЖПХ.* 2004. Т. 77. № 10. С. 1743–1746 [Shamolina I. I., Bochek A. M., Zabivalova N. M., Vlasova E. N., Volchek B. Z., Sinitsin A. P. Biochemical and physicochemical treatment of flax fibers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. N 10. P. 1729–1732.
<https://doi.org/10.1007/s11167-005-0106-5>].
- [23] Terbojevich M., Carraro C., Cosani A., Morsano E. Solution studies of the chitin-lithium chloride-N,N-dimethylacetamide system // *Carbohydrate. Res.* 1988. V. 180. N 1. P. 73–86.
<https://doi.org/10.1021/ma00154a010>
- [24] Jin H., Zha C., Gu L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution // *Carbohydrate Res.* 2007. V. 342. N 6. P. 851–858.
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.12.023>
- [25] Hu X., Tang Y., Wang Q., Li Y., Yang J., Du Y., Kennedy J. F. Rheological behaviour of chitin in NaOH/urea aqueous solution // *Carbohydrate Polym.* 2011. V. 83. N 3. P. 1128–1133. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.014>
- [26] Бочек А. М., Серов И. В., Новоселов Н. П., Забивалова Н. М., Лаврентьев В. К., Власова Е. Н., Волчек Б. З. Особенности растворения целлюлозы в водно-щелочных средах с добавками мочевины и тиомочевины // *Хим. волокна.* 2015. № 3. С. 32–37 [Bochek A. M., Serov I. V., Novoselov N. P., Zabivalova N. M., Lavrent'ev V. K., Vlasova E. N., Volchek B. Z. Dissolution of cellulose in aqueous alkaline solutions with added urea and thiourea // *Fibre Chem.* 2015. V. 47. N. 3. P. 166–170.
<https://doi.org/10.1007/s10692-015-9659-0>].
- [27] Серов И. В., Бочек А. М., Новоселов Н. П., Забивалова Н. М., Лаврентьев В. К., Власова Е. Н., Волчек Б. З. Растворы хитина в водно-щелочных смесях с добавками мочевины и тиомочевины и структурная организация полученных пленок // *Хим. волокна.* 2015. № 4. С. 26–30 [Serov I. V., Bochek A. M., Novoselov N. P., Zabivalova N. M., Lavrent'ev V. K., Vlasova E. N., Volchek B. Z. Chitin in aqueous alkaline solutions with urea and thiourea additives and the structures of films obtained from them // *Fibre Chem.* 2015. V. 47. N 4. P. 247–250.
<https://doi.org/10.1007/s10692-016-9673-x>].
- [28] Бочек А. М., Забивалова Н. М., Юдин В. Е., Гофман И. В., Лаврентьев В. К., Волчек Б. З., Власова Е. Н., Абалов И. В., Брусиловская Н. Г., Осовская И. И. Свойства водных растворов карбоксиметилцеллюлозы с добавками наночастиц и композиционных пленок на их основе // *Высокомолекуляр. соединения.* 2011. Т. 53А. № 12. С. 2085–2093 [Bochek A. M., Zabivalova N. M., Yudin V. E., Gofman I. V., Lavrent'ev V. K., Volchek B. Z., Vlasova E. N., Abalov I. V., Brusilovskaya N. G., Osovskaya I. I. Properties of carboxymethyl cellulose aqueous solutions with nanoparticle additives and the related composite films // *Polymer Sci. Ser. A.* 2011. V. 53. N 12. P. 1167–1174.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X11120029>].
- [29] Куличихин В. Г., Семаков А. В., Карбушев В. В., Платэ Н. А., Пикен С. Ж. // Переход хаос-порядок в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокмозитов // *Высокомолекуляр. соединения.* 2009. Т. 51А. № 11. С. 2044–2053 [Kulichikhin V. G., Semakov A. V., Karbushev V. V., Platé N. A., Picken S. J. The chaos-to-order transition in critical modes of shearing for polymer and nanocomposite melts // *Polym. Sci., Ser. A.* 2009. V. 51. N 11–12. P. 1303–1312.
<https://doi.org/10.1007/s10692-016-9673-x>].
- [30] Yin H., Mo D., Chen D. Orientation behavior of attapulgite nanoparticles in poly(acrylonitrile)/attapulgite solutions by rheological analysis // *J. Polym. Sci.* 2009. Part B: Polym. Phys. V. 47. N 10. P. 945–954. <https://doi.org/10.1002/polb.21701>
- [31] Петрова В. А., Нудьга Л. А., Бочек А. М., Юдин В. Е., Гофман И. В., Елоховский В. Ю., Добровольская И. П. Особенности взаимодействия хитозана с монтмориллонитом в водном кислом растворе и свойства полученных композиционных пленок // *Высокомолекуляр. соединения.* 2012. Т. 54А. № 3. С. 422–429 [Petrova V. A., Nud'ga L. A., Bochek A. M., Yudin V. E., Gofman I. V., Elokhovskii V. Yu., Dobrovol'skaya I. P. Specific features of chitosan–montmorillonite interaction in an aqueous acid solution and properties of related composite films // *Polym. Sci. Ser. A.* 2012. V. 54. N 3. P. 224–230.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X1203008X>].
- [32] Oh S. Y., Yoo D. I., Shin Y., Kim H. C., Kim H. Y., Chung Y. S., Park W. H., Youk J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy // *Carbohydrate Res.* 2005. V. 340. N 15. P. 2376–2391.
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>
- [33] Wu Y., Sasaki T., Irie S., Sakurai K. A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin //

- Polymer. 2008. V. 49. N 9. P. 2321–2327. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.027>
- [34] *Amarasinghe P. M., Katti K. S., Katti D. R.* Nature of organic fluid–montmorillonite interactions: An FTIR spectroscopic study // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 337. N 1. P. 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.011>
- [35] *Van de Velde K., Kiekens P.* Structure analysis and degree of substitution of chitin, chitosan and dibutylchitin by FT-IR spectroscopy and solid state ¹³C NMR // *Carbohydrate Polym.* 2004. V. 58. N 4. P. 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.004>
- [36] *Prabu K., Natarajan E.* Isolation and FTIR spectroscopy characterization of chitin from local sources // *Adv. Appl. Sci. Res.* 2012. V. 3. N 2. P. 1870–1875.
-