

Т. В. Солодовнік, к.х.н., доцент,
Г. С. Столяренко, д.т.н., професор,

О. В. Єгорова, магістр,

О. Ф. Сафонова, м.н.с.,

С. О. Кравченко, студент,

Ю. В. Дзігора, студентка

Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

soltav@mail.ru

ТЕРМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Отримано хітозанові плівки в сольовій формі за сухим способом формування. Здійснено модифікацію плівок шляхом переведення їх в основну форму. Досліджено вплив термічної обробки на структуру, розчинність та функціональність плівок. Встановлено, що при термообробці хітозанових плівок відбувається процес амідування, який, в свою чергу, сприяє помітному упорядкуванню структури та зменшенню розчинності плівок.

Ключові слова: хітозан, плівки, міцелій, гриб *Aspergillus Niger*.

Вступ. Відомо, що амінополісахарид хітозан та його сополімери знаходять все більш широкого застосування в найрізноманітніших областях промисловості завдяки різноманітному спектру своїх корисних властивостей. Хітозан добувають з природного полісахариду хітину реакцією деацетилювання. Результатом цієї реакції є заміщення амідних груп (NHCO-) хітину на більш активні та реакційноздатні аміногрупи (NH₂-) (рис. 1).

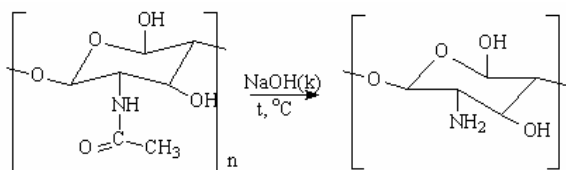


Рис. 1. Схема реакції деацетилювання

Крім властивостей сорбувати іони важких металів, а також барвники, нафтопродукти та олії з водних розчинів, хітозан характеризується біосумісністю, не є токсичним та легко біодеградує в навколишньому середовищі, має цінні регенеруючі та ранозагоювальні властивості. Цей спектр унікальних властивостей надає можливість для успішного використання хітозану в медицині, харчовій та хімічній промисловості та в біотехнологіях [1]. Широкого застосування набули хітозанові мембрани та плівки, які використовуються для вирішенні проблем очищення води. До-

ведена можливість використання полімерних хітозанових плівок в якості іонно-обмінних для лужних та кислих розчинів [2–4]. Полімерна природа та висока хімічна активність хітозану визначають перспективи застосування плівок на його основі в технології очищення води та водних розчинів. До недоліків більш широкого використання плівок та мембран на основі хітозану в сорбційних процесах є їх нестабільність та розчинність в водних розчинах. В зв'язку з цим, **актуальним питанням** є дослідження фізико-хімічних властивостей плівкових та композиційних матеріалів на основі хітозану для покращення їх властивостей та збільшення стійкості при використанні в водних розчинах з нестабільними значеннями рН.

Метою роботи є дослідження впливу умов формування та термічної обробки плівок на їх структуру та розчинність.

Матеріали та методи дослідження. Відомо, що з кислих розчинів хітозану можна досить легко формувати плівки, особливо при використанні сухого способу. Для виготовлення плівок використовували хітозан зі ступенем деацетилювання 87%, отриманий з відходів міцеліальної біомаси гриба *Aspergillus Niger* за розробленою нами методикою [5]. Хітозанові плівки виготовляли з формувальних розчинів на основі 2% розчину хітозану в 2% водному розчині ацетатної кислоти при перемішуванні на магнітній мішалці впро-

довж 15 хвилин відповідно методики [6]. З метою зменшення розчинності плівок пропонується їх модифікація шляхом переведення з сольової форми (С-форма) в форму поліоснови (О-форма). Для цього проводили обробку плівок в сольовій формі 2% розчином натрію гідроксиду впродовж 60 секунд [7; 8]. Відбувається взаємодія зв'язаних з аміногрупами аніонів розчинника – ацетатної кислоти з розчином лугу – NaOH (рис. 2).

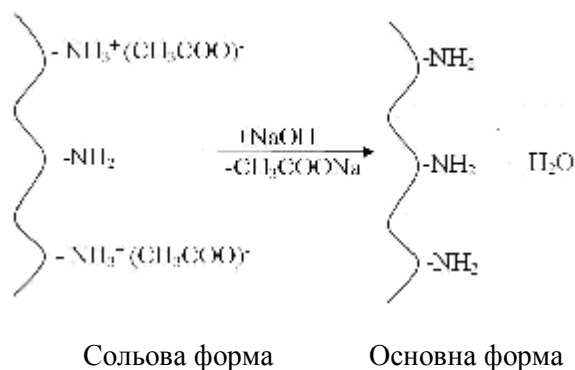


Рис. 2. Схема процесу переведення хітозану з сольової форми в форму поліоснови

Для визначення вмісту зв'язаної кислоти та аміногруп в хітозанових плівках використовували методи потенціометричного титрування з використанням комбінованого скляного електроду відповідно методики [9]. Вимірювання рН проводили з точністю до $\pm 0,01$. Перед початком роботи електрод перевіряли за стандартними буферами (рН=1,1; 4,01; 6,86 і 9,18). Для визначення зв'язаної кислоти наважку плівки масою приблизно 0,1 г (з точністю до 0,0001) заливали 10 см³ 0,1 М розчину NaOH і витримували впродовж години при постійному перемішуванні. Після цього відбирали аліквоту об'ємом 5 см³ і титрували 0,1 М розчином HCl при постійному перемішуванні на магнітній мішалці (температура 18-20°C). Будували криву титрування в координатах рН- $f(V(HCl))$. За кривою титрування визначали об'єм розчину HCl, який пішов на титрування надлишку NaOH, та розраховували вміст кислоти в хітозановій плівці за формулою:

$$W(CH_3COOH), \% = \frac{\Delta V(HCl) \cdot c(HCl) \cdot K \cdot M(HCl) \cdot 100}{m_{\text{плівки}}}, \quad (1)$$

де $\Delta V(HCl)$ – об'єм HCl, який пішов на титрування, дм³; $c(HCl)$ – молярна концентрація

HCl, моль/дм³; K – поправочний коефіцієнт на концентрацію кислоти; $M(HCl)$ – молекулярна маса HCl, г/моль; $m_{\text{плівки}}$ – маса плівки, г.

Для визначення вмісту Нітрогену, який характеризує наявність аміно та амідних груп в хітозанових плівках, наважку масою приблизно 0,1 г (з точністю до 0,0001) заливали 5 см³ 0,1 М розчину HCl і витримували впродовж години при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Потім додавали 5 см³ дистильованої води і титрували. Титрування проводили 0,1 М розчином NaOH при постійному перемішуванні на магнітній мішалці (температура 18–20°C). За кривою титрування визначали об'єм NaOH, що пішов на титрування, та розраховували вміст амінного азоту за формулою:

$$N_{\text{ам}} = \frac{\Delta V(NaOH) \cdot c(NaOH) \cdot 0,014}{m_{\text{плівки}}} \cdot 100, \quad (2)$$

де $\Delta V(NaOH)$ – об'єм NaOH, що пішов на титрування, см³; $c(NaOH)$ – молярна концентрація NaOH, моль/дм³; $m_{\text{плівки}}$ – маса плівки, г; 0,014 – атомна маса Нітрогену, г/ммоль.

Ступінь заміщення за аміно та амідними групами в хітозані розраховували за формулами:

$$CZ_{NH_2} = \frac{N_{\text{ам}} \cdot 203}{1400 + 42 \cdot N_{\text{ам}}}, \quad (3)$$

$$CZ_{NHCO} = \Delta CZ_{NH_2} + 0,13. \quad (4)$$

Ступінь перетворення аміногруп в амідні розраховували за формулою:

$$CP_{NH_2} = \frac{\Delta CZ_{NH_2}}{0,87}, \quad (5)$$

де 0,87 – СЗ за NH₂-групами вихідного хітозану.

Твердіння плівок відбувалось в інтервалі температур 20-75°C, впродовж 10-72 годин. Термічну модифікацію проводили прогріванням плівок в сушильній шафі при 115°C впродовж 1-3-х годин.

Кінетику набрякання досліджували ваговим методом на аналітичних терезах у буферних розчинах з рН: 1,1; 5,5; 6,86. Для аналізу використовували зразки плівок масою 0,01 \pm 0,003 г. Часовий інтервал від 1 до 60 хвилин. Ступінь набрякання (α) розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

де m_0 – маса плівки до набрякання, г; m – маса плівки після набрякання, г.

Були побудовані графічні залежності ступеня набрякання від часу та за кінетичними кривими визначили рівноважне значення ступеню набрякання ($\alpha_{\text{рів.}}$).

Хімічну структуру хітозанових плівок в С- та О-формі, до та після термомодифікації досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Для спектральних досліджень зразки таблетували шляхом пресування високодисперсного порошку, напиленого на поверхню полірованого плоскопаралельного пуансону. Товщина таблеток варіювалася від 0,8 до 10 мг/см², що дозволяло отримувати спектри хорошої якості у всьому спектральному діапазоні. Таблетки пресували під тиском 15 мПа. ІЧ спектри

отримували в області 400 – 4000 см⁻¹ та реєстрували за допомогою спектрофотометра «Specord IR-75». Розшифровку спектрів проводили в програмі MicroCAL Origin v.6.10.

Результати та їх обговорення. Розрахункові дані, отримані за результатами потенціометричного титрування (табл. 1) показали, що зі збільшенням температури висушування в процесі твердіння плівок вміст кислоти-розчинника у свіжосформованих зразках зменшується, як і при збільшенні часу проведення процесу. Майже незмінним залишається ступінь заміщення по амідних та аміногрупах і це свідчить про те, що в ході твердіння плівок процес амідуння практично не відбувається.

Таблиця 1

**Умови твердіння хітозанових плівок (С-форма), їх склад до та після термообробки*
(за даними потенціометричного титрування)**

Умови твердіння плівок		До термообробки					Після термообробки				
T, °C	τ , год.	Вміст кислоти, %	N _{ам.} , %	C _{3NH₂}	C _{3**} _{NHCO}	СП _{NH₂}	Вміст кислоти, %	N _{ам.} , %	C _{3NH₂}	C _{3**} _{NHCO}	СП _{NH₂}
20	72	36,1	7,3	0,87	0	0	18,0	5,08	0,64	0,23	0,26
50	20	25,0	7,8	0,87	0	0	14,8	3,97	0,51	0,36	0,41
75	10	18,9	7,8	0,85	0,02	0,02	10,95	4,3	0,55	0,32	0,37

* Термообробка проводилась при 115 °C впродовж трьох годин.

**Збільшення C₃ за NHCO-групами по відношенню до вихідного хітозану (C₃ за NH₂-групами вихідного хітозану – 0,87).

Як видно з даних табл. 1, термічна обробка плівок також призводить до зменшення залишкової кислоти-розчинника (ацетатна кислота) та збільшення амідних груп, що свідчить про утворення хітинових ділянок в структурі плівок і як наслідок відбувається хімічне зшивання завдяки реакції амідуння.

Також варто зазначити, що вміст залишкової кислоти для плівок в О-формі після твердіння та термообробки встановити не вдалося, що можна пояснити або повним видаленням залишкової ацетатної кислоти, або надто малою її часткою.

Одним з експрес-методів аналізу, найбільш чутливим до змін хімічної структури і складу речовин, є метод ІЧ-спектроскопії, який використаний нами для дослідження хі-

мічних перетворень в хітозанових плівках при термомодифікації.

Аналіз ІЧ-спектрів хітозанових плівок в С-формі (рис. 3, рис. 4) доводить, що в процесі термічної обробки спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання Амід I (1633, 1630 см⁻¹) і з'являється інтенсивна смуга поглинання Амід II (1550 см⁻¹), що підтверджує проходження реакції амідуння, яка відбувається за схемою (рис. 5).

Переведення плівок з С-форми в О-форму підтверджується появою інтенсивної смуги поглинання в ІЧ-спектрі при довжині хвилі 1635 см⁻¹, що характерна для аміногруп (рис. 6). При термічній обробці плівок в О-формі спостерігається накопичення амідних груп (1550 см⁻¹, 1495 см⁻¹). В області ва-

лентних коливань гідроксильних і аміногруп (2980-2350 cm^{-1}) при прогріванні відбувається перерозподілення інтенсивності поглинання зі зміщенням максимуму в область менших довжин хвиль (рис. 7).

В табл. 2 представлені результати дослідження ступеня набрякання та розчинності плівок до та після термічної обробки.

Таблиця 2

Вплив термообробки та рН розчинів на рівноважний ступінь набрякання хітозанових плівок в С- та О-формі

рН	Рівноважний ступінь набрякання ($\alpha_{\text{рив.}}$)			
	С-форма*	С-форма-Т**	О-форма*	О-форма-Т**
1,1	-	-	-	-
5,5	375	280	200	175
6,86	250	170	150	95

* – зразки хітозанових плівок до термообробки;

** – зразки хітозанових плівок після термообробки при 95°C впродовж 1-ї години.

Результати даного експерименту свідчать про те, що термічна обробка хітозанових плівок призводить до зменшення ступеня набрякання плівок як в С-формі так і в О-формі. На нашу думку, ці зміни під впливом температури, відбуваються в макромолекулах хітозану в результаті зниження вмісту аміногруп

та зменшення здатності іонізованих молекул до конформаційних перетворень. Відбувається процес амідуювання з утворенням хітинових ланок, а також упорядкування структури та зменшення розчинності плівок. Наведені результати добре узгоджуються з даними отриманими іншими авторами [10–12].

Обговорені в роботі способи модифікації хітозанових плівок вказують на доцільність їх застосування з метою отримання плівок з покращеними властивостями для широкого застосування в різних галузях, і в першу чергу в технологічних процесах водоочищення.

Висновки:

1. Вперше встановлено, що зі збільшенням температури висушування та часу проведення процесу твердіння плівок вміст кислоти-розчинника у свіжосформованих зразках зменшується, а амідуювання практично не відбувається.

2. Доведено, що термічна обробка плівок приводить до заміщення аміногруп (NH_2 -) на амідні (NHCO -), а це дозволяє отримувати плівки з хітиновими ділянками в структурі, що сприяє зменшенню їх розчинності.

3. Вперше був використаний метод ІЧ-спектроскопії для підтвердження проходження процесу амідуювання при термообробці хітозанових плівок та доведено упорядкування структури хітозану, що є додатковою причиною зменшення розчинності плівок.

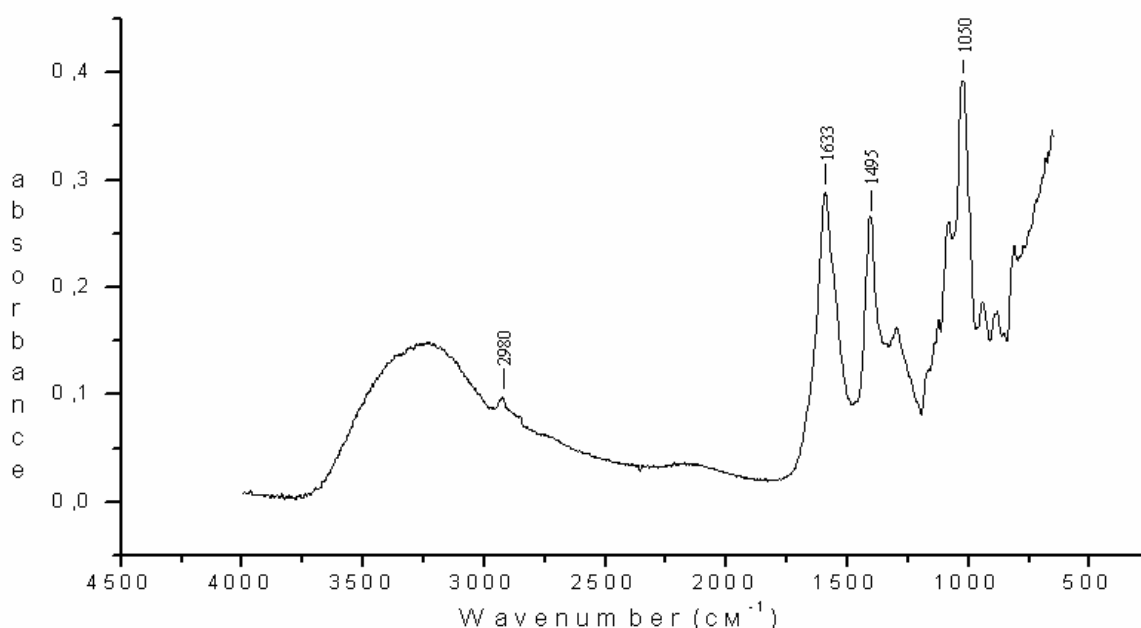


Рис. 3. ІЧ-спектри хітозанової плівки у С-формі до термообробки

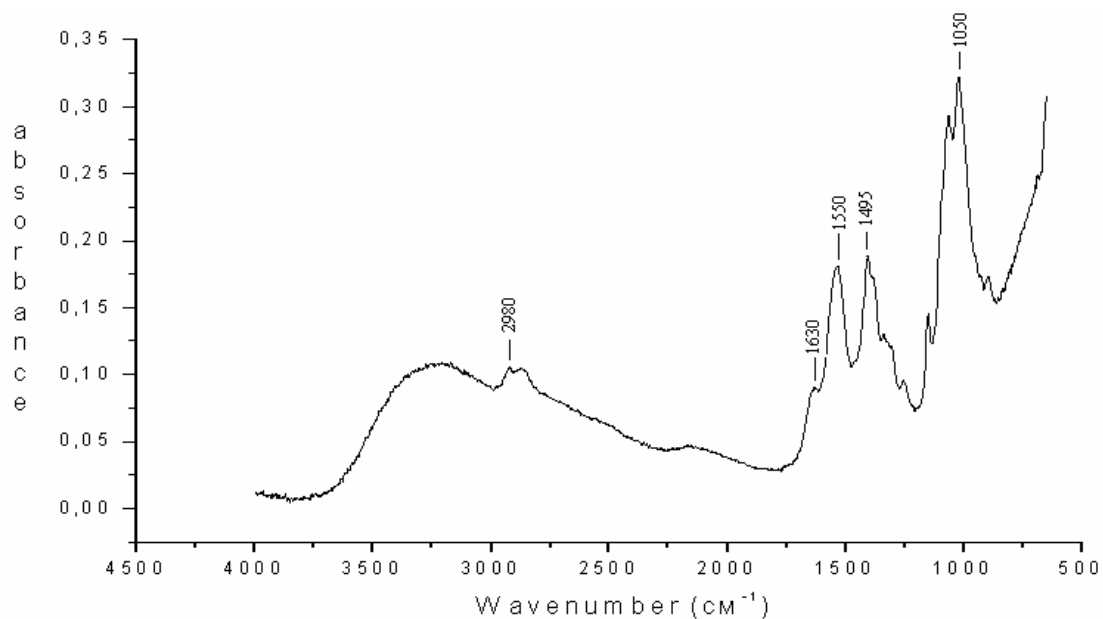


Рис. 4. ІЧ-спектри хітозанової плівки в С-формі після термообробки

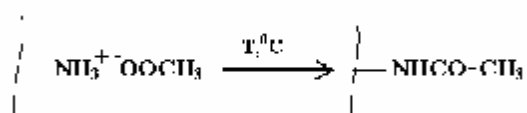


Рис. 5. Схема реакції амідуювання хітозаномих плівок в С-формі

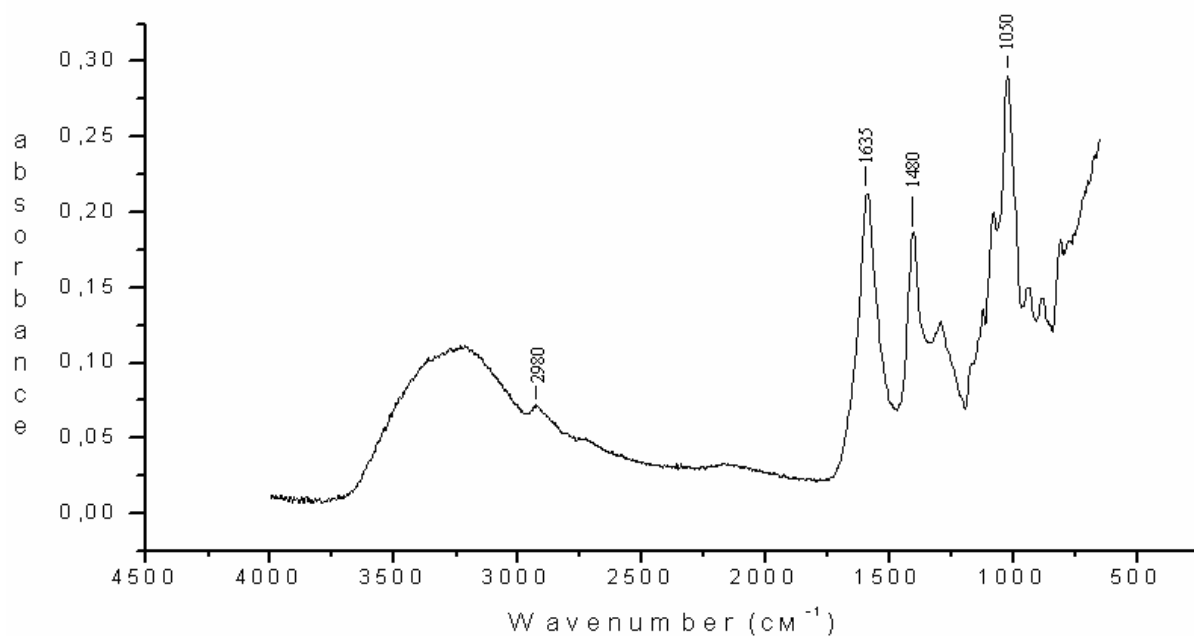


Рис. 6. ІЧ-спектри хітозаномих плівок в О-формі до термообробки

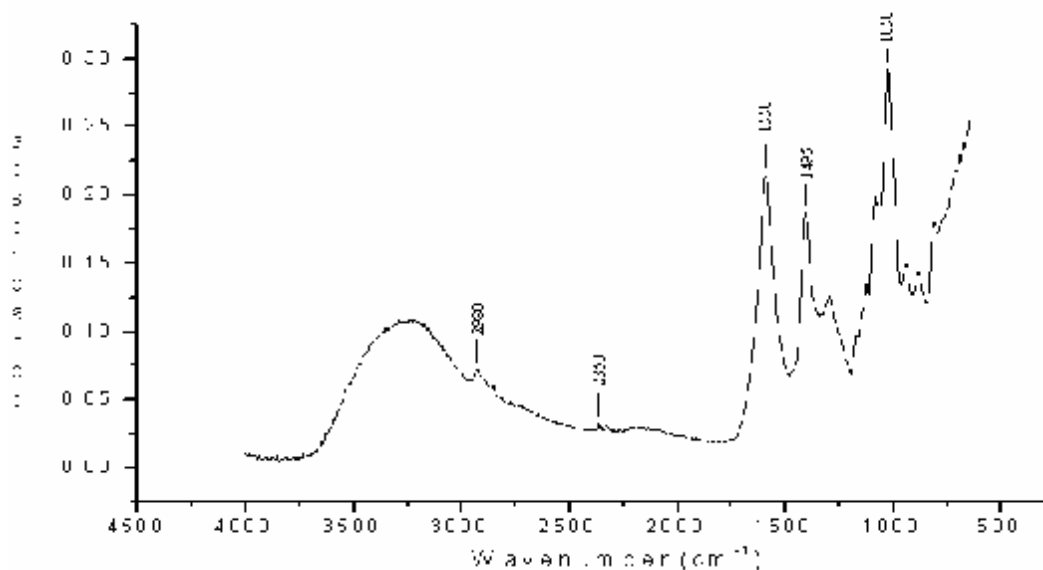


Рис. 7. ІЧ-спектри хітозанової плівки у О-формі після термообробки

Список літератури

- Muzzarelli R. A. A. Chitin / R. A. A. Muzzarelli. London: Pergamon press Ltd, 1977. – 143 p.
- Singh D. K. Characterization of grafted chitosan films / D. K. Singh, A. R. Ray // *Carbohydrate polymers*. – 1998. – 36 (2). – Pp. 51–55.
- Begin A. Antimicrobial films produced from chitosan / A. Begin, M. R. Van Calsteren // *Carbohydrate polymers*. – 1999. – 26 (1). – Pp. 63–67.
- Hirano S. Chitin and Chitosan / S. Hirano, S. Tokura // *Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan*. Sapporo, 1982. – 254 p.
- Пат. 79581 Україна, МКП С 08 В 37/08. Спосіб отримання хітозану з міцеліальної біомаси гриба *Aspergillus niger* / Столяренко Г. С., Солодовнік Т. В., Куриленко Ю. М., Єгорова О. В. – Заявл. 05.11.12 ; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8.
- Пат. 89696 Україна, МКП С 08 В 37/08. Спосіб отримання плівок на основі хітозану / Столяренко Г. С., Солодовнік Т. В., Куриленко Ю. М., Єгорова О. В. – Заявл. 09.12.13 ; опубл. 25.04.2014, Бюл. № 8.
- Samuels R. J. Solid state characterization of the structure of chitosan films / R. J. Samuels // *Journal of polymer science: polymer physics edition*. – 1981. – 19 (7). – Pp. 1081–1105.
- Арзамасцев О. С. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных / О. С. Арзамасцев, В. Ф. Абдуллин, С. Е. Артеменко // *Химические волокна*. – 2008. – № 6. – С. 21–24.
- Зоткин М. А. Термомодификация и исследование строения хитозановых пленок / М. А. Зоткин, Г. А. Вихорева, Т. В. Смотрина, М. А. Дербенев // *Химические волокна*. – 2004. – № 1. – С. 14–18.
- Kim C. H. Improvement of the biocompatibility of chitosan dermal scaffold by rigorous dry heat treatment / C. H. Kim, H. S. Park, Y. J. Gin et al. // *Macromol. Res.* – 2004. – 12 (4). – Pp. 367–373.
- Pielichowski K. Natural polymer / K. Pielichowski, J. Njuguna // *Thermal degradation of polymeric materials*. Shropshire, Rapra Technology. – 2005. – Pp. 129–151.
- Rivero S. Heat treatment to modify the structural and physical properties of chitosan-based films / Rivero, S., Garcia, M. A., Pinotti, A. // *J. Agr. Food Chem.* – 2012. – № 60. – Pp. 492–499.

References

- Muzzarelli, R. A. A. (1977) Chitin. London: Pergamon press Ltd, 143 p.
- Singh, D. K. and Ray, A. R. (1998) Characterization of grafted chitosan films. *Carbohydrate polymers*, 36 (2), pp. 51–55.
- Begin, A. and Van Calsteren, M. R. (1999) Antimicrobial films produced from chitosan. *Carbohydrate polymers*, 26 (1), pp. 63–67.
- Hirano, S. and Tokura, S. (1982) Chitin and Chitosan. *Proceedings of the second interna-*

- tional conference on chitin and chitosan.* Sapporo, 254 p.
5. Stolyarenko, H. S., Solodovnik, T. V., Kurilenko, U. M. and Egorova, O. V. (2013) Ukrainian patent 79581 A, MKP C08B 37/08. The method of chitosan extraction from mycelial fungi *Aspergillus niger* biomass. Applied 05.11.12. Published 25.04.2013. Bulletin № 8 [in Ukrainian].
 6. Stolyarenko H. S., Solodovnik, T. V., Kurilenko U. M., Egorova, O. V (2014) Ukrainian patent 89696, MKP C08B 37/08. The method of chitosan based films production. Applied 09.12.13. Published 25.04.2014. Bulletin № 8 [in Ukrainian].
 7. Samuels, R. J. (1981) Solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of polymer science: polymer physics edition*, 19 (7), pp. 1081–1105.
 8. Arzamastsev, O. S., Artemenko, S. E., Abdullin, V. F. and Arzamastsev, S. V. (2008) Features extraction process when removing the biopolymer chitin crustaceans. *Fibre Chem.*, (6), pp. 21–24 [in Russian].
 9. Zotkin, M. A., Vihoreva, G. A., Smotrina, T. V. and Derbenev, M. A. (2004) Thermal modification and study of the structure of chitosan films. *Fibre Chem.*, 36 (1), pp. 16–20 [in Russian].
 10. Kim, C. H., Park, H. S., Gin, Y. J. et al. (2004) Improvement of the biocompatibility of chitosan dermal scaffold by rigorous dry heat treatment. *Macromol. Res.*, 12 (4), pp. 367–373.
 11. Pielichowski, K. and Njuguna, J. (2005) Natural polymer. *Thermal degradation of polymeric materials*. Shropshire, Rapra Technology, pp. 129–151.
 12. Rivero, S., Garcia, M. A. and Pinotti, A. (2012) Heat treatment to modify the structural and physical properties of chitosan-based films. *J. Agr. Food Chem.*, (60), pp. 492–499.

T. V. Solodovnik, *PhD, associate professor,*

G. S. Stolyarenko, *D.Sc., professor,*

O. V. Egorova, *post-graduate student,*

O. F. Safonova, *associate scientist,*

S. O. Kravchenko, *student,*

Yu. V. Dzigora, *student*

Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

soltav@mail.ru

THERMAL MODIFICATION OF FILMS BASED ON CHITOSAN FOR USE IN MANUFACTURING PROCESSES OF WATER PURIFICATION

*It is known that polysaccharide chitosan is becoming more widely used in various industries. Membranes and films of chitosan are used for drinking water clearing. The disadvantages of increased use of films and membranes based on chitosan in sorption processes are their lack of stability and solubility in aqueous solutions. The study of physico-chemical properties of chitosan films to improve their properties and increase stability when used in aqueous solutions unstable pH is a very pressing issue. The aim of this work is to study the effects of heat treatment and forming films of chitosan on their structure and solubility. To produce films chitosan with a degree of deacetylation 87% was used. Chitosan was obtained from mycelial fungi *Aspergillus niger* biomass – waste of biotechnological production of citric acid. The content of linked chitosan films acid and amino content was determined by potentiometer titration. The films of chitosan were analyzed using IR spectroscopy. It is proved that heat treatment of chitosan films reduces solubility. There is a formation of chains of chitin chitosan structure. As well as the polymer cross linking occurs through amidation reaction. IR spectra of films of chitin show an increase in the number of amide groups in the process of heat treatment and suggest streamlining the structure of chitosan, which reduces the solubility. The modifying chitosan films demonstrate feasibility of their application for films with improved properties. The films of chitosan after thermal modification can be used in different sectors of the economy, and especially in the manufacturing processes of water purification.*

Keywords: *chitosan, films, mycelium, fungus *Aspergillus Niger*.*

Рецензенти: В. А. Ващенко, д.т.н., професор,

М. Д. Волошин, д.т.н., професор