

**Силантьев Владимир Евгеньевич**

**БИОНАНОКОМПОЗИТЫ ХИТОЗАНА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ  
ЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ РЕГУЛИРУЕМОЙ  
САМООРГАНИЗАЦИИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор  
**Щипунов Юрий Анатольевич**  
(ИХ ДВО РАН, заведующий лабораторией коллоидных систем и межфазных процессов)

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Якиманский Александр Вадимович**  
(ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, зам. директора, заведующий лабораторией полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред)

кандидат биологических наук, доцент

**Кусайкин Михаил Игоревич**  
(ФГБУН Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г. Б. Елякова ДВО РАН, лаборатория химии ферментов, руководитель группы)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза

Защита состоится \_\_\_\_\_ г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

О.В. Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Хитозан (ХТ), получаемый деацетилированием хитина, входит в число наиболее востребованных полисахаридов. К числу его отличительных особенностей относится заряд макромолекул. ХТ является единственным катионным полисахаридом. Кроме того, он обладает биологической активностью: антисептической и ранозаживляющей. Отмеченные уникальные особенности объясняют интерес, проявляемый к ХТ. О значимости, которая придается этому полисахариду, говорит тот факт, что во многих странах, включая Россию, имеются общества, которые занимаются вопросами производства, исследования и создания материалов на основе хитина и ХТ, а также их продвижением на рынки. Наиболее известными в мире являются European Chitin Society, Japanese Society for Chitin and Chitosan, Indian Chitin and Chitosan Society. Ими регулярно организуются конференции и симпозиумы, привлекающие большое число участников.

ХТ, как и все биополимеры, уступает по свойствам синтетическим полимерам. Материалы на его основе формируются менее прочные и термоустойчивые. Он не обладает термопластичностью, растворим в очень ограниченном числе полярных растворителей. Важным преимуществом ХТ является возобновляемая сырьевая база, в то время как синтетические полимеры производятся из нефти и газа. Ресурсы последних ограничены, а при их переработке выделяются токсичные продукты. Поэтому к числу приоритетных задач относится замена синтетических полимеров на биополимеры — в первую очередь в качестве упаковочных материалов, на изготовление которых уходит до 40 % производимых пластмасс.

Одно из возможных решений значительного улучшения свойств материалов на основе биополимеров заключается в создании бионанокompозитов, формируемых включением наночастиц. Они чаще всего получают смешением растворов. При этом ассоциация биополимеров с наночастицами и формирование устойчивых структур обычно достигается за счет электростатических

взаимодействий. В случае ХТ получение однородных смесей является проблематичным из-за его выпадения в осадок при добавлении даже следовых концентраций противоположно заряженных полимеров и наноразмерных частиц. Таким методом практически невозможно изготовить гомогенные гидрогели и пленки, которые в случае ХТ получают химической модификацией полисахарида или сшивкой. Решение проблемы до начала работы над диссертацией не было предложено.

**Цель работы:** разработка метода формирования бионанокompозитов с гомогенной структурой из ХТ с противоположно заряженными наноразмерными частицами различной природы.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выяснить условия смешения и формирования гомогенных смесей в режиме зарядки макромолекул ХТ в присутствии в растворе неорганических наночастиц различной природы, геометрии и плотности заряда.

2. Разработать методологический подход и оптимизировать условия получения бионанокompозитов по принципу «снизу-вверх».

3. Сформировать бионанокompозитные гидрогели и пленки ХТ с различными наночастицами для установления влияния их природы, формы и поверхностного заряда.

4. Исследовать наноразмерную структуру, устойчивость, термостабильность, механические, спектральные и бактерицидные свойства полученных бионанокompозитов совокупностью соответствующих физико-химических методов.

5. Установить механизм формирования бионанокompозитов из ХТ и наночастиц по принципу «снизу-вверх» при регулируемом зарядке.

### **Научная новизна работы**

1. Предложен и разработан новый универсальный метод формирования бионанокompозитных гидрогелей и пленок ХТ с отрицательно заряженными наночастицами различной природы, геометрии и поверхностным зарядом, осуществляемый в режиме регулируемого зарядки полисахарида при

комнатной температуре, не требующий его химической модификации и химической сшивки. Показана применимость метода для систем с микрочастицами на примере полистирольного латекса с карбоксильными группами.

2. Проведено систематическое исследование нано/микроразмерной структуры и свойств изготовленных бионанокompозитов совокупностью физико-химических методов: электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), ИК-спектроскопии, термического анализа, реологии, растяжения до разрыва пленок, степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом.

3. Установлены основные закономерности и механизм формирования бионанокompозитных гидрогелей и пленок по разработанному методу, осуществляемому в режиме самоорганизации, в ходе которой образуются иерархически организованные структуры: трехмерная сетка из фибрилл в объеме гидрогелей и слоистые пластины наноразмерной толщины в пленках. Показано, что структурная упорядоченность в наибольшей степени выражена в области стехиометрического соотношения противоположно заряженных ХТ и наночастиц, в которой имеются наиболее сильные электростатические взаимодействия.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработан новый универсальный метод формирования гидрогелей ХТ с наночастицами, не имеющий аналога, который исключил фазовое расслоение, вызванное ассоциацией за счет кооперативных электростатических взаимодействий. С его помощью впервые изготовлены гомогенные гидрогелевые бионанокompозиты.

2. Получены однородные пленки ХТ с наночастицами в режиме самоорганизации. Определены условия формирования максимально устойчивых, механически прочных и термостабильных структур.

3. Показана применимость гидрогелей для хранения свежих фруктов и овощей на протяжении длительного времени. Нанесение оболочки из ХТ с

наночастицами глины замедляет испарение влаги из продуктов, а также развитие микроорганизмов за счет бактерицидного действия полисахарида.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 — физическая химия в пунктах: 4 («Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»), 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»).

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), РФА, МУРР, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, реология, растяжение до разрыва пленок, исследование степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом, воспроизводимостью экспериментально полученных результатов, соответствием выводов, сделанных в работе, современным представлениям о механизмах формирования, структурах и свойствах бионаноккомпозитных материалов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Новый метод получения бионаноккомпозитных гидрогелей и пленок ХТ с различными нано- и микрочастицами, формируемых в режиме самоорганизации.
- Результаты систематического исследования бионаноккомпозитов с глинами двух типов: сапонитом и сепиолитом, а также с окисленными углеродными нанотрубками и микрочастицами латекса.
- Механизмы самоорганизации в системах ХТ с противоположно заряженными неорганическими наночастицами и микрочастицами, проходящие в режиме заряжения полисахарида.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на XII, XIII и XIV Всероссийских молодежных школах-конференциях по актуальным проблемам химии и биологии (МЭС ТИБОХ, Владивосток, Россия, 2009, 2010, 2012), The 2<sup>nd</sup> International and cross-strait chitin and chitosan symposium and 7<sup>th</sup> International

academic conference on chitin and chitosan (Qianjiang, China, 2010), The 6<sup>th</sup> International symposium on high-tech polymer materials HTPM-VI: synthesis, characterization and applications (Xiamen City, Fujian–Beijing, China, 2010), International conference of materials and advanced technologies (Singapore, 2011), 5-ом и 6-ом международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, Россия, 2011, 2014), The 3<sup>rd</sup> Asian symposium on advanced materials — chemistry & physics of functional materials ASAM-3 (Fukuoka, Japan, 2011), III международной научной конференции «Наноструктурированные материалы — 2012: Россия–Украина–Беларусь НАНО 2012» (Санкт-Петербург, Россия, 2012), The 4<sup>th</sup> Asian symposium on advanced materials — chemistry, physics & biomedicine of functional and novel materials ASAM-4 (Taipei, Taiwan, 2013), East asian symposium on polymers for advanced technology EASPAT (Vladivostok, Russia, 2013), International nanotech symposium & nano-convergence expo NANO KOREA (Seoul, Korea, 2014, 2016), XII International conference on nanostructured materials NANO-2014 (Moscow, Russia, 2014), II International conference on bioinspired and biobased chemistry & material NICE-2014 (Nice, France, 2014), 8<sup>th</sup> International conference on materials for advanced technologies ICMAT-2015 (Suntec, Singapore, 2015), 11<sup>th</sup> International symposium on polyelectrolytes (Moscow, Russia, 2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 24 печатных работы, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 20 материалов конференций.

**Личный вклад автора** заключался в получении бионанокompозитных пленок и гидрогелей по методу регулируемой самоорганизации хитозана и наночастиц различной природы, формы и плотности поверхностного заряда. В ходе проводимых исследований автором лично выполнялись микроскопические измерения методами СЭМ и ПЭМ и исследованы механические свойства методами реологии и растяжения пленок до разрыва всех образцов, обсуждаемых в работе. Проведена регистрация ИК-спектров, спектров РФА и МУРР, изучена устойчивость в воде, оценены термические свойства методами ДТА, ДТГА и ТГА, выполнена интерпретация полученных данных. Автором подобран литературный

материал и выполнен анализ литературных данных по теме исследования, включающей методы формирования и свойства бионаноккомпозитов хитозана с наноразмерными частицами.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 3 глав, выводов и списка используемой литературы (141 источник). Общий объем диссертации изложен на 125 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы и 60 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы и сформулированы цели и задачи. Отражена научная новизна и практическая значимость работы. Установлено соответствие паспорту научной специальности и изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** является литературным обзором. Охарактеризован основной компонент получаемых бионаноккомпозитов — ХТ, включая вопросы его открытия, источников и методов получения, структуры и химических свойств. Рассмотрены виды алюмосиликатных глин, их классификация в зависимости от состава и кристаллической структуры. Дано описание бионаноккомпозитных материалов: их место среди композитов, методы формирования, структура, свойства и применение.

**Вторая глава** содержит информацию по используемым реактивам, изложены методики приготовления и исследования бионаноккомпозитов. Они получены сочетанием ХТ с наночастицами двух видов глин (синтетическим сапонитом СП и природным сепиолитом СЕП), окисленными углеродными нанотрубками ОУНТ и полистирольными микрочастицами латекса.

Использованный метод включал две модификации: получение бионаноккомпозитных гидрогелей и пленок. В его основу положена зависимость заряжения макромолекул ХТ от рН водного раствора. Полисахарид добавлялся к водной дисперсии наночастиц со значением рН, при котором он находился в

незаряженном или слабозаряженном состоянии. В таких условиях они практически не взаимодействовали электростатически друг с другом. Взаимодействия *in situ* инициировались смещением pH в кислую область, в которой ХТ переходил в заряженное состояние. Гомогенные бионаноконпозиты получались только при постепенном подкислении раствора, что осуществлялось введением *D*-глюконо- $\delta$ -лактона. Он медленно гидролизовался с образованием глюконовой кислоты. При этом достигалось полное растворение ХТ и его гомогенное распределение в объеме.

В главе изложены теоретические основы методов динамической реологии и деформации вязкоупругих материалов при их растяжении. Механические свойства гидрогелей и пленок исследованы на приборах Rotovisco RT-20 и Haake Mars III, соответственно. Микроскопические изображения бионаноконпозитов получены на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Carl Zeiss EVO-40 и Hitachi S5500, а также просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Carl Zeiss Libra-200 в отделе электронной микроскопии ННЦМБ ДВО РАН. Степень набухания пленочных бионаноконпозитов установлена методом гравиметрии. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 (лаборатория электронного строения и квантово-химического моделирования ИХ ДВО РАН). Рентгенограммы образцов сняты на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (лаборатория рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН) и на спектрометре Hecus GmbH S3 MicroPIX, оснащенным острофокусной рентгеновской трубкой Xenos GeniX с медным анодом. Термическое поведение пленок изучено на анализаторе Shimadzu DTG-60H, а дзета-потенциал ( $\zeta$ ) дисперсий частиц глины измерен на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности ИХ ДВО РАН. Бактерицидные свойства исследованы диско-диффузионным методом (лаборатория продукционной биологии ННЦМБ ДВО РАН).

**Третья глава** содержит экспериментальные данные по получению и исследованию структуры и физико-химических свойств бионаноконпозитных гидрогелей и пленок. Однородные гидрогели изготовлены из ХТ с СП. Показано,

что они формируются только при достижении критических концентраций полисахарида и наночастиц (рисунок 1, область 1). В противном случае происходило фазовое расслоение (рисунок 1, область 2). На рисунке отмечена также область 3, в которой со временем могло наблюдаться расслоение.

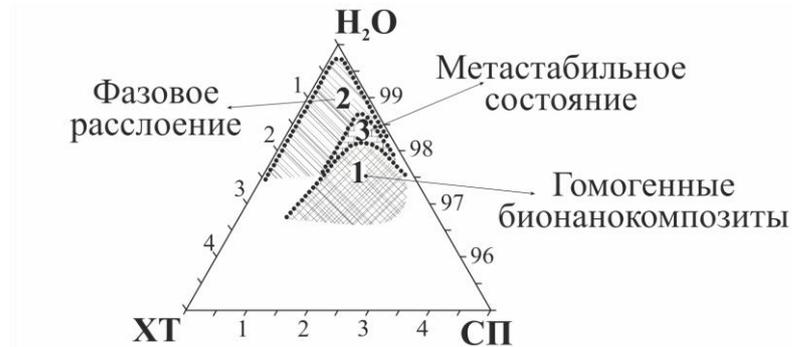


Рисунок 1 – Экспериментальная псевдофазовая диаграмма системы ХТ-СП-вода, приготовленной по предложенному в работе методу

Формирование гидрогелей ХТ-СП подтверждено реологическими измерениями в режиме гармонических осцилляций. Показано, что модуль накопления по величине был больше модуля потерь, а модуль комплексной вязкости линейно уменьшался с ростом частоты с  $10^{-3}$  до 10 Гц. Установлено, что механическая прочность возрастала с ростом содержания полисахарида. При введении в раствор дисперсии СП всего 0,1 мас. % полисахарида наблюдалось

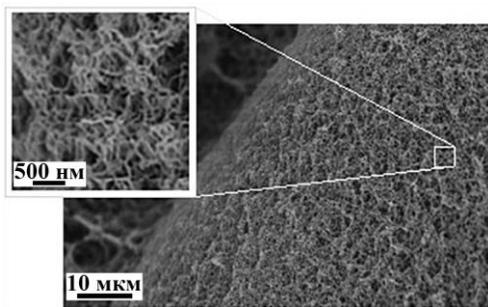


Рисунок 2 – СЭМ изображение структуры аэрогеля, полученного при сверхкритических условиях из гидрогеля с 0,5 мас. % ХТ и 1 мас. % СП

возрастание статической вязкости и модуля плато на 3 и 4 порядка величины, соответственно. Исходя из этого, было предположено, что полисахарид является основным структурообразующим компонентом.

Исследование гидрогелей методом СЭМ выявило причину гелеобразования. Как видно из рисунка 2, в объеме находилась трехмерная сетчатая структура из фибрилл, состоявших из макромолекул ХТ и наночастиц глины.

Гидрогели ХТ с СЕП не удалось изготовить. Исследование показало, что это объясняется плотностью поверхностного заряда наночастиц, которая у СЕП была

значительно меньше, в сравнении с СП. По той же причине не были сформированы гидрогели с ОУНТ. Для усиления взаимодействий, в смесь вводили третий отрицательно заряженный компонент — полисахарид ксантан. В трехкомпонентной системе желирование проходило сходным образом, как в случае ХТ с СП. Отмечено существенное увеличение механической прочности гидрогелей при введении в исходный раствор всего 0,03 мас. % ОУНТ при процентном содержании ХТ и ксантана.

Пленки ХТ с наночастицами формировали сходным с гидрогелями образом за исключением дополнительной стадии, на которой удалялся растворитель. Они получались достаточно прозрачные и эластичные, что свидетельствовало о гомогенном распределении компонентов. По набуханию в воде были установлены области устойчивости пленок, в которых они не растворялись. В качестве примера служит график на рисунке 3а. Минимум на кривой характеризует стехиометрический состав, при котором имеется равное число положительных и отрицательных зарядов на макромолекулах и наночастицах СП и при котором электростатические взаимодействия между ними достигали наибольшей величины. Такие бионаноконпозиты отличались наибольшей устойчивостью, минимальной степенью набухания, максимальной механической прочностью. На зависимости модуля Юнга от концентрации СП максимум соответствует тому же составу (кривая 1, рисунок 3б), что и на рисунке 3а. При этом жесткость пленок возрастала (кривая 2, рисунок 3б).

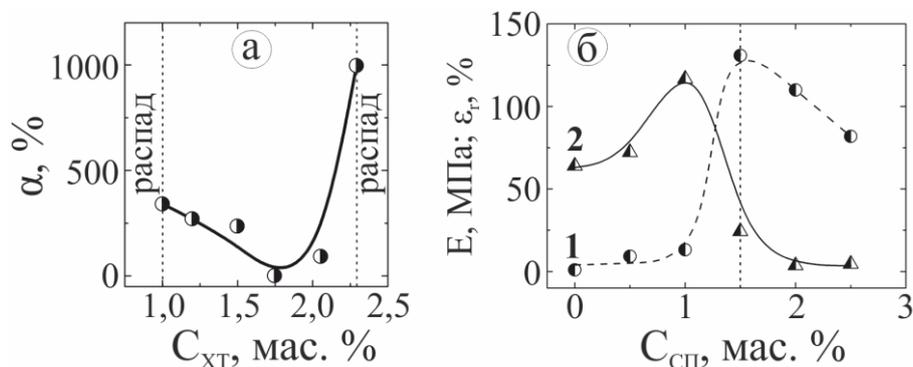


Рисунок 3 – (а) Степень набухания пленок от концентрации ХТ в формирующем растворе с 1,5 мас. % СП. (б) Модуль Юнга (1) и относительное удлинение в момент разрыва (2) пленок, приготовленных из растворов с 1,75 мас. % ХТ, в зависимости от содержания в них СП

Методом РФА (рисунки 4а–в) установлено сохранение кристалличности СП и ХТ в пленках. Смещение рефлексов на рентгенограммах (рисунок 4в) подтвердило формирование смешанной структуры. Из исследований методом МУРР (рисунок 4г) выявлено, что варьирование концентрации ХТ в диапазоне 0,02–2,4 мас. % практически не сказывается на положении брэгговского рефлекса (001), характеризующего межплоскостное расстояние в СП. На этом основании сделан вывод о формировании устойчивой структуры типа «кирпичной кладки», в которой «кирпичиками» служили параллельно расположенные наночастицы глины, разделенные друг от друга бислоем макромолекул полисахарида. Толщина пакета согласно данным МУРР составила 1,75 нм.

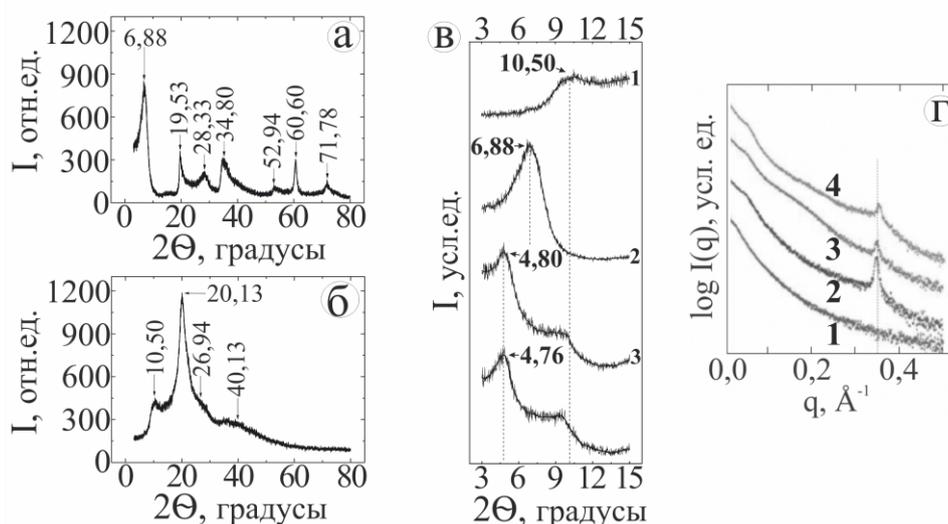


Рисунок 4 – Рентгенограммы исходных СП (а) и ХТ (б), пленок (в), приготовленных из ХТ (1), СП (2) и растворов с 1,5 мас. % СП и 1,75 (3) и 2,5 (4) мас. % ХТ. (г) Рентгенограммы, полученные методом МУРР, СП (1) и пленок, сформированных из растворов с 1,5 мас. % СП и 0,02 (2), 1,5 (3) и 2,4 (4) мас. % ХТ

Исследование морфологии методом СЭМ показало, что пленочные бионаноконпозиты имели слоистую структуру, состоящую из наноразмерных пластин (рисунок 5). Их толщина равнялась 20–30 нм, а длина достигала нескольких микрон, т. е. была по величине на 2 порядка больше. Формирование такой упорядоченной структуры объяснено процессами самоорганизации, протекающими в процессе заряжения полисахарида.

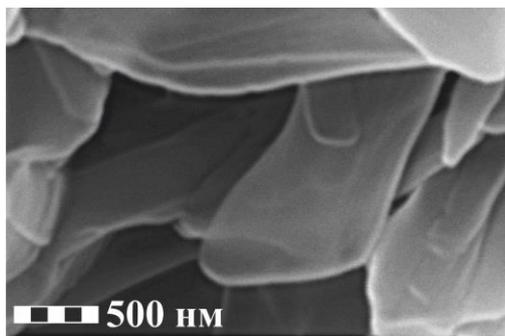


Рисунок 5 – СЭМ изображение поперечных сечений пленки, приготовленной из раствора с 1,5 мас. % СП и 1,75 мас. % ХТ

Метод ИК-спектроскопии был применен для установления природы взаимодействий между ХТ и наночастицами. Спектры СП (кривая 1), ХТ (кривая 2) и их пленки (кривая 3) приведены на рисунок 6. Анализ положения полос показал смещение в высокочастотную область и уменьшение интенсивности колебаний  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\delta(\text{N-H})$  в группе  $(-\text{NH}_2)$ . Эти изменения позволили сделать вывод об ассоциации ХТ и наночастиц СП за счет

электростатических взаимодействий и водородных связей.

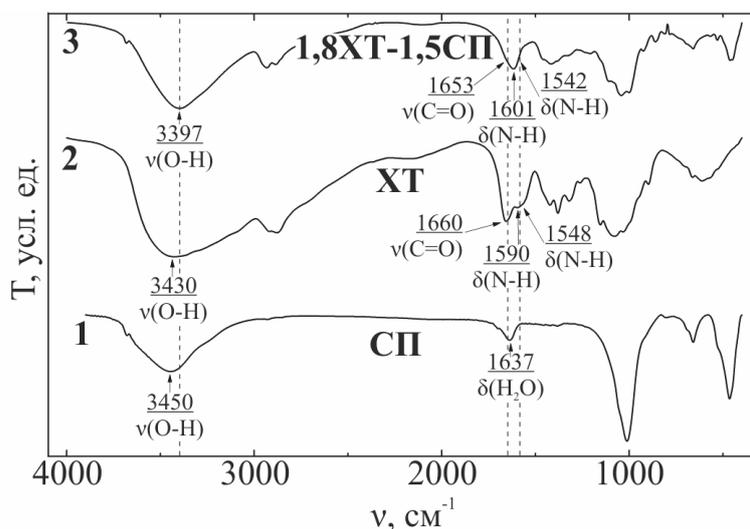


Рисунок 6 – ИК-спектры СП (1), ХТ (2) и бионанокompозитной пленки (3), приготовленной из раствора с 1,8 мас. % ХТ и 1,5 мас. % СП

Термические свойства ХТ и СП и их пленок (рисунок 7) исследованы методами ТГА (кривые 1), ДТА (кривые 2) и ДТГА (кривые 3). Установлено, что существенные отличия наблюдались на завершающей стадии термоокислительной деструкции ХТ (область на рисунке 7 выделена серым цветом). Деструкция протекала более интенсивно и локализовалась в узком температурном диапазоне после смешения полисахарида с СП (рисунок 7б). Такой характер, присущий кристаллическим материалам, подтвердил формирование прочного упорядоченного комплекса ХТ с наночастицами СП.

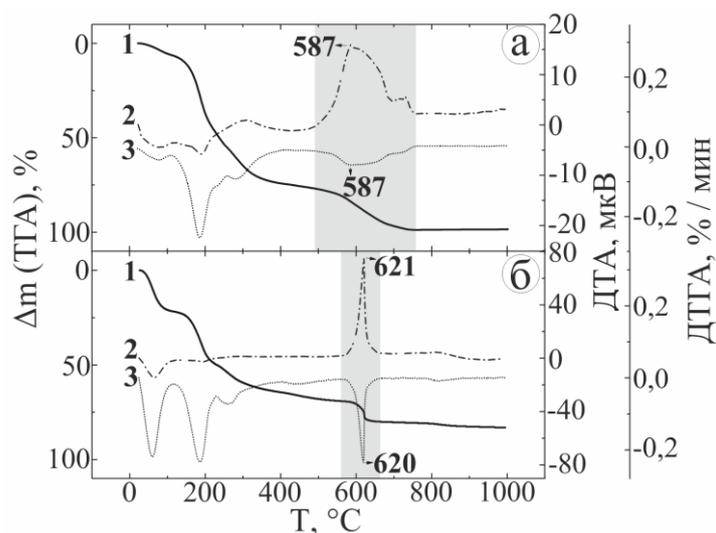


Рисунок 7 – Термическое поведение пленки ХТ (а) и бионанокompозита, сформированного из раствора с 1,75ХТ и 1,5СП (б). Измерения проведены методами ТГА (1), ДТА (2) и ДТГА (3)

Хотя гидрогели ХТ с наночастицами СЕП не удалось получить, пленки на их основе были сформированы. Они изучены большинством методов из рассмотренных выше. Исследование их набухания в воде позволило выявить области устойчивости. Установлены заметные отличия в положении минимума на кривых зависимости степени набухания от состава пленок в сравнении с пленками ХТ с СП. Отличия были объяснены различной плотностью заряда на поверхности наночастиц глины, которая была существенно меньше в случае СЕП. Смешение ХТ с СЕП также привело к увеличению прочности (модуля Юнга) и жесткости пленок. Их структурная упорядоченность была менее выражена, в сравнении с бионанокompозитами из ХТ и СП. Кроме того, отмечено снижение термостабильности пленок ХТ с СЕП. На основании полученных данных был сделан вывод о существенной роли электростатических взаимодействий в самоорганизующихся структурах ХТ с наночастицами глины.

Пленки ХТ с ОУНТ сформированы с добавлением ксантана. Их механическая прочность существенно увеличилась, а эластичность уменьшилась с введением всего 0,2 мас. % наночастиц.

Показано на примере полистирольного латекса, что метод может также применяться для получения пленок ХТ с отрицательно заряженными

микрочастицами. Для них была определена область устойчивости и изучены механические свойства.

Исследование диско-диффузионным методом бактериостатической активности пленок ХТ и бионанокompозитов ХТ с СП показало, что зоны отсутствия роста микроорганизмов в соответствии с литературными данными имелись в случае полисахарида, а бионанокompозит обладал локальным действием, ингибируя их рост только под пленкой. Эксперименты с яблоками, поверхность которых покрыли слоем бионанокompозита, продемонстрировали перспективность использования разработанных материалов в качестве защитной упаковки для пищевых продуктов.

Анализ всей совокупности полученных данных позволил выяснить основные особенности протекающих процессов и предложить механизм формирования бионанокompозитов ХТ с наночастицами. В качестве иллюстрации служит рисунок 8, на котором показана схема получения пленок, включающая дополнительную стадию. Формирование начинается с диспергирования микрочастиц ХТ в растворе дисперсии наночастиц (стадия а). Введение *D*-глюконо- $\delta$ -лактона, медленно гидролизующегося с образованием глюконовой кислоты (стадия б), приводит к подкислению, которое вызывает постепенное заряджение макромолекул. Возникающее электростатическое отталкивание между ними приводит к набуханию микрочастиц полисахарида (стадия в) и выходу макромолекул в раствор, в котором они связываются с противоположно заряженными наночастицами. Постепенно усиливающиеся электростатические взаимодействия в результате продолжающегося смещения рН обуславливают самоорганизацию ХТ и наночастиц в фибриллы, образующих в объеме трехмерную сетчатую структуру. Ее формирование объясняет получение гидрогелей. В случае пленок процесс самоорганизации сопряжен с испарением растворителя. При этом формируется слоистая структура в виде «кирпичной кладки» (стадия г), составленная, как показано на примере СП, из чередующихся слоев нанопластин и бимолекулярных слоев макромолекул ХТ.

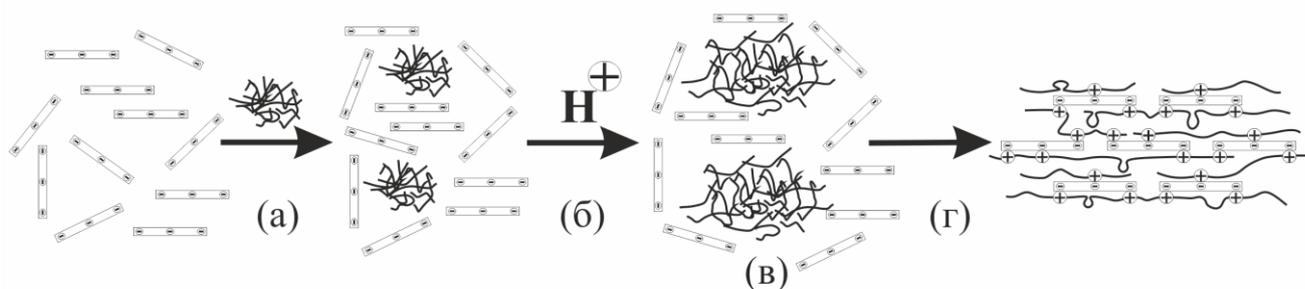


Рисунок 8 – Схематичное изображение формирования бионанокompозитных пленок ХТ с наночастицами. Пояснения даются в тексте

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод формирования гомогенных хитозановых бионанокompозитов, применимый для получения как гидрогелей, так и пленок с наночастицами различной природы, геометрии и плотности поверхностного заряда. Он основан на самоорганизации хитозана с отрицательно заряженными наночастицами в растворе при постепенно усиливающихся электростатических взаимодействиях, регулируемых зарядением полисахарида *in situ*. Показана применимость метода также для систем с микрочастицами на примере латекса с карбоксильными группами.

2. Сформированы гидрогели и пленки по разработанному в диссертационной работе методу и проведено систематическое изучение их нано/микроразмерной структуры, морфологии и свойств совокупностью физико-химических методов: электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, реологии, растяжения до разрыва пленок, степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом.

3. Исследовано фазовое поведение в смесях хитозана с наночастицами глин (сапонита и сепиолита), выявившее условия образования однородного гидрогеля. Установлено, что плотность поверхностного заряда наночастиц имеет определяющее значение в формировании гидрогелей, которые получены только в

случае сапонита с высокой плотностью заряда. Выяснено, что желирование вызвано образованием трехмерной сетчатой структуры из фибрилл хитозана с наночастицами.

4. Проведено систематическое изучение условий формирования однородных пленок хитозана с наночастицами различной природы и микрочастицами латекса в режиме самоорганизации. Установлено, что максимально устойчивые, механически прочные, термостабильные и упорядоченные структуры образуются при стехиометрическом соотношении противоположно заряженных групп в полисахариде и наночастицах. При этом пленки имеют слоистую структуру, наиболее выраженную в случае наночастиц с наибольшей плотностью зарядов на поверхности.

5. Предложен механизм самоорганизации хитозана с наночастицами при регулируемом зарядении полисахарида. Постепенно усиливающиеся электростатические взаимодействия приводят к ориентации макромолекул вдоль поверхности наноразмерных частиц, связыванию с ней и формированию фибрилл в случае гидрогелей и слоистой структуры в пленках.

6. Показано, что пленки из хитозана с наночастицами глины, нанесенные на поверхность яблок по методу, развитому в диссертационной работе, замедляют испарение влаги и препятствуют развитию микроорганизмов за счет бактерицидного действия полисахарида, что позволяет применить их для сохранения продуктов питания на протяжении длительного времени.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

**Статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК:**

1. Shchipunov Y., Ivanova N., Silant'ev V. Bionanocomposites formed by in situ charged chitosan with clay // Green Chem. 2009. Vol. 11. P. 1758–1761.

2. Щипунов Ю. А., Силантьев В. Е., Постнова И. В. Самоорганизация в системе хитозан-наночастицы глины, регулируемые зарядением макромолекул полисахарида. 1. Гидрогели // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 5. С. 654–662.

3. Щипунов Ю. А., Сарин С. А., Силантьев В. Е., Постнова И. В. Самоорганизация в системе хитозан-наночастицы глины, регулируемые зарядением макромолекул полисахарида. 2. Пленки // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 5. С. 663–672.

4. Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Ha C.-S., Shchipunov Y. Chitosan bionanocomposites prepared in the self-organized regime // Pure Appl. Chem. 2015. Vol. 87, N 8. P. 793–803.

**Материалы конференций:**

1. Силантьев В.Е., Щипунов Ю.А. Формирование и механические свойства бионанокompозитов хитозана с сапонитом // XII Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии. МЭС ТИБОХ, г. Владивосток. 2009. 68 с.

2. Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В., Щипунов Ю.А. Новая методика получения нанокомпозитных и полимерных пленок на основе хитозана // XIII Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии. МЭС ТИБОХ, г. Владивосток. 2010. 59 с.

3. Силантьев В.Е., Сарин С.А., Постнова И.В., Щипунов Ю.А. Формирование и исследование нанокомпозитных плёнок на основе хитозана и наночастиц глины // XIII Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии. МЭС ТИБОХ, г. Владивосток. 2010. 64 с.

4. Shchipunov Yu., Silant'ev V., Sarin S. Chitosan hydrogels prepared through regulated self-organization with anionic polysaccharides and clay nanoparticles // Abstr. The 2<sup>nd</sup> International and cross-strait chitin and chitosan symposium and 7<sup>th</sup> National academic conference on chitin and chitosan. China, Qianjiang - Wuhan University. 2010. 5 p.

5. Shchipunov Yu., Postnova I., Sarin S., Silant'ev V. Chitosan bionanocomposites with clay nanoparticles and anionic polysaccharides formed through regulated self-organization // Abstr. The 6<sup>th</sup> International symposium on high-tech

polymer materials (HTPM-VI): synthesis, characterization and applications. Xiamen City, Fujian, China. Institute of chemistry, Chinese academy of sciences, Beijing, China. 2010. 44 p.

6. Shchipunov Yu., Postnova I., Sarin S., Silant'ev V. Chitosan bionanocomposites with clay nanoparticles and anionic polysaccharides formed through regulated self-organization // International conference of materials and advanced technologies. Singapore. 2011. 73 p.

7. Силантьев В.Е., Щипунов Ю.А., Постнова И.В. Морфология и механические свойства нанокompозитных гелей хитозана с наночастицами глины, сформированных методом регулируемого желирования // Сборник научных трудов, 5-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование». Россия, г. Владивосток. 2011. 253 с.

8. Silant'ev V., Postnova I., Shchipunov Yu. Morphology and mechanical properties of jellified chitosan-clay nanocomposite formed by means of regulated charging of polysaccharide // The 3<sup>rd</sup> Asian symposium on advanced materials – chemistry & physics of functional materials – ASAM-3. Kyushu University, Fukuoka, Japan. 2011. 262 p.

9. Силантьев В.Е., Постнова И.В., Щипунов Ю.А. Формирование, структура и свойства нанокompозитов хитозана с наночастицами глины, полученных методом регулируемого заряжения полисахарида // XIV Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии. МЭС ТИБОХ, г. Владивосток. 2012. 50 с.

10. Силантьев В.Е., Постнова И.В., Щипунов Ю.А. Формирование, структура и свойства нанокompозитов хитозана с наночастицами глины, полученных методом регулируемого заряжения полисахарида // Тезисы докладов, III международная научная конференция «Наноструктурированные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь. НАНО 2012». Россия, г. Санкт-Петербург. 2012. 428 с.

11. Shchipunov Yu., Postnova I., Sarin S., Silant'ev V. Chitosan bionanocomposites with clay nanoparticles formed through regulated self-organization.

The 4<sup>th</sup> Asian symposium on advanced materials – chemistry, physics & biomedicine of functional and novel materials – ASAM-4. National Taiwan university of science and technology, Taipei, Taiwan. 2013. 87 p.

12. Silantev V., Postnova I., Shchipunov Yu. Chitosan-clay films formed through in situ charging of polysaccharide. The 4<sup>th</sup> Asian symposium on advanced materials — chemistry, physics & biomedicine of functional and novel materials — ASAM-4. National Taiwan university of science and technology, Taipei, Taiwan. 2013. 107 p.

13. Postnova I., Silant'ev V., Sarin S., Shchipunov Yu. Bionanocomposites on the basis of chitosan with clay nanoparticles. East asian symposium on polymers for advanced technology (EASPAT). Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia. 2013. 54 p.

14. Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Shchipunov Y. Chitosan bionanocomposites with clay nanoparticles formed through regulated self-organization // Abstr. & program 12<sup>th</sup> Int. nanotech symp. & nano-convergence expo - NANO KOREA 2014. Seoul, Korea. 2014. 127 p.

15. Silant'ev V.E., Postnova I.V., Shchipunov Y.A. Chitosan bionanocomposites with clay nanoparticles prepared by novel technique // 12<sup>th</sup> International conference on nanostructured materials — NANO 2014. Moscow, Russia. 2014. 222 p.

16. Силантьев В.Е., Сарин С.А., Постнова И.В., Щипунов Ю.А. Влияние наночастиц глины различной геометрии на особенности формирования бионанокompозитов с хитозаном // 6<sup>й</sup> Международный симпозиум «Химия и химическое образование». Владивосток, Россия. 2014. 51 с.

17. Postnova I.V., Sarin S. A., Silant'ev V.E., Ha C.S., Shchipunov Y.A. Chitosan bionanocomposites prepared in self-organisation regime // II International conference on bioinspired and biobased chemistry & material (NICE 2014). Nice, France. 2014. 117 p.

18. Postnova I.V., Sarin S.A., Silantev V.E., Ha C.-S., Shchipunov Y.A. Chitosan Bionanocomposites with Various Types of Nanoparticles Prepared in Self-organized Regime // 8<sup>th</sup> International conference on materials for advanced technologies

(ICMAT 2015). Section: Biohybrid NanoMaterials — Design and Applications. Singapore. 2015.

19. Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Shchipunov Y., Chitosan bionanocomposites with various types of nanoparticles prepared in self-organized regime / Abstr. 11<sup>th</sup> International symposium on polyelectrolytes. Moscow, Russia. 2016. 201 p.

20. Silant'ev V.E., Postnova I.V., Sarin S.A., Shchipunov Yu.A., Chitosan bionanocomposites prepared in self-organized regime // Proceedings of the 14<sup>th</sup> International nanotech symposium & nano-convergence expo in Korea — NANOKOREA 2016. 2016. 46 p.