

УДК 577.114; 661.666.1

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *

© Н.М. Микова^{1**}, А.М. Жижаев¹, И.П. Иванов¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2}, О.П. Таран^{1,2}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, nm@icct.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 74, Красноярск,
660041, Россия

Предложен новый метод получения Ag-содержащих органических и углеродных композитных материалов на основе природных полимеров: хитозана, этаноллигнина и целлюлозного аэрогеля путем введения нитрата серебра в суспензию смесей полимеров на начальном этапе синтеза биокompозитов. Биокompозиты имеют губчатую структуру и являются преимущественно макропористыми. Хитозан-целлюлозные композиты имеют меньшую плотность (0.041–0.043 г/см³), чем хитозан-лигнинные образцы (0.058–0.061 г/см³). Методом инфракрасной спектроскопии подтверждено участие целлюлозы и этаноллигнина в формировании хитозан-полимерной матрицы за счет дополнительного образования водородных связей между аминогруппами хитозана и ОН-группами полимеров. Введенное в хитозан-целлюлозный композит серебро распределено по его поверхности в виде металлических частиц размером 50–70 мкм. Однако в случае хитозан-лигнинного композита отсутствуют частицы металлического серебра, вероятно, вследствие более прочного взаимодействия ионов серебра с лигнином. Карбонизацией Ag-содержащих хитозан-лигнинного и хитозан-целлюлозного биокompозитов при 800 °С получены пористые углеродные композиты с удельной поверхностью 291 м²/г и 399 м²/г соответственно. Частичное восстановление введенных в хитозан-целлюлозный биокompозит ионов серебра до металла Ag(0) происходит уже на стадии синтеза и полностью завершается при 800 °С. Карботермическое восстановление ионов серебра до наночастиц металлического серебра в хитозан-лигнинной матрице до агрегированных частиц серебра субмикронного размера происходит только при высокотемпературной обработке.

Ключевые слова: хитозан, этаноллигнин, целлюлозный аэрогель, нитрат серебра, биокompозиты, карбонизация, морфология и текстура композита, наночастицы серебра.

Для цитирования: Микова Н.М., Жижаев А.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н., Таран О.П. Получение и свойства допированных серебром композитов на основе хитозана // Химия растительного сырья. 2026. №3. Online First. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260319729>.

Введение

В последнее время возрос интерес к разработке новых методов получения композитных материалов на основе природных биополимеров [1–3]. Важным преимуществом таких композитов по сравнению с синтетическими, получаемыми из ископаемого сырья, является экологичность, доступность и возобновляемость исходных полимеров [4, 5]. В качестве биополимеров преимущественно используют целлюлозу и хитозан, которые имеют сходную химическую и молекулярную структуру [6–9].

Путем комбинации этих полимеров с природными антиоксидантами (например, танинами) или антимикробными агентами получают органические композиты преимущественно медико-биологического назначения [10–14]. В частности, пористые композиты, содержащие наночастицы серебра, обладают бактерицидной активностью [14–16]. В последние годы вырос интерес к использованию лигнина при синтезе биокompозитов на основе полисахаридов [17–21].

Модификацией состава и структуры удастся существенно повысить функциональные (бактерицидные, адсорбционные, каталитические и пр.) свойства, а также прочностные характеристики, термическую

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20260319729s.

** Автор, с которым следует вести переписку.

устойчивость биокompозитных материалов для приготовления мембран, сенсоров, носителей для катализаторов, абсорбирующих губок [10, 13, 14, 17, 22–24].

Одним из востребованных направлений использования органических биокompозитов является получение углеродных композитных материалов для использования их в качестве металлоуглеродных или металлооксидно-углеродных катализаторов, углеродных носителей катализаторов, электродных материалов и химических адсорбентов [22–26]. Путем карбонизации допированных соединениями металлов биокompозитов можно получать содержащие наночастицы металлов или их оксидов углеродные композиты с различной текстурой и структурой в зависимости от температуры карбонизации и природы введенного металла.

Химическая инертность, низкая плотность, развитая пористая структура открывают перспективу использования таких карбонизатов в области катализа и адсорбции. Катализаторы на основе металлосодержащих углеродных гелей все шире применяются в различных каталитических процессах [24–30]. Катализатор, содержащий Ag_2S на углеродном аэрогеле, был почти в три раза активнее в фотодеградации примесей метиленового синего в воде по сравнению с нанесенными наночастицами сульфида серебра [27]. Железо- и никельсодержащие углеродные катализаторы очистки продуктов газификации биомассы были получены нанесением солей этих металлов на пористую углеродную подложку из карбонизированной при 900–1100 °C микрофибриллированной целлюлозы, обработанной $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [29].

Строение и свойства углеродных композитов в значительной степени определяются составом исходных органических биокompозитов. В литературе имеется достаточно много сведений о синтезе и свойствах биокompозитов на основе хитозана и других полисахаридов. В последние годы возрос интерес к синтезу и исследованию хитозан-лигнинных композитов [31].

В данной работе сопоставлены свойства допированных серебром органических и углеродных композитов, полученных с использованием хитозана, этаноллигнина и целлюлозного аэрогеля, а также установлено влияние состава исходных органических биокompозитов и температуры их карбонизации на физико-химические характеристики полученных углеродных композитов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образец хитозана производства ЗАО «Биопрогресс» (ТУ 9289-067-00472124-03) со средней молекулярной массой ($M_m = 260$ кДа). Элементный состав хитозана (% мас): С – 41.41; Н – 6.69; N – 7.05; O – 44.85. Раствор хитозана готовили путем последовательного растворения порции вещества (3% по массе) в 1%-ном водном растворе уксусной кислоты (99%-ная CH_3COOH , х.ч., ООО «НефтеХим-Инновации») и механическом перемешивании в течение 3–5 ч при комнатной температуре.

Органосольвентный лигнин (этаноллигнин) был выделен из опилок древесины сосны, измельченных до фракции 0.5–1.0 мм, путем обработки 60%-ным водным раствором этанола в автоклаве (Engineering Inc., Ю. Корея) при температуре 180 °C в соответствии с методикой, описанной в [32]. Элементарный состав этаноллигнина, мас. %: С – 70.7; Н – 6.7; O – 22.6.

Регенерированный целлюлозный аэрогель был получен в лабораторных условиях из раствора альфа-целлюлозы древесины сосны в 9% NaOH в соответствии с методикой, описанной в работе [33]. Процесс получения включал последовательное сочетание стадий растворения, замораживания-оттаивания, осаждения 1% HCl (х.ч., ООО «Химпром»), отмывки дистиллированной водой (аквадистиллятор ДЭ 4М, ООО завод «ЭМО») и *трет*-бутиловым спиртом (х.ч., «Компонент-реактив», Россия) и сушки до постоянного веса в камере лиофильной сушки «Иней-6» (ИБП РАН, Россия). Химический состав целлюлозного аэрогеля: целлюлоза 96.0; лигнин 1.1; гемицеллюлоза 2.9. Элементный состав (% мас): С – 42.6; Н – 6.30; O – 51.1.

Органические биокompозиты готовили смешиванием 3% раствора хитозана (X) с целлюлозным аэрогелем (далее – целлюлозой (Ц)) и этаноллигнином (далее – лигнином (Л)). Приготовление двухкомпонентных биокompозитов на основе хитозана с целлюлозой и лигнином проводили исходя из соответствующих массовых соотношений сухих полимеров (5 : 1 и 2 : 1). В случае трехкомпонентного композита массовое соотношение хитозан / лигнин / целлюлоза составляло 2 : 1 : 0.5 (табл. 1). Лигнин вводили в форме раствора, а целлюлозу добавляли в твердом виде.

В качестве дополнительного агента в реакционную смесь вводили 0.1 Н раствор AgNO_3 (ч.д.а., ОАО «Уральский завод химреактивов»), массовое соотношение реагента к сумме масс компонентов органической матрицы составляло 0.5 : 10 в пересчете на сухую основу. Компоненты суспензии подвергали перемешиванию в течение 1 ч при температуре 50 °C. После охлаждения до температуры окружающей среды

смесь помещали в холодильник и выдерживали 12 ч при температуре -18°C . Затем образцы были перенесены в камеру аппарата «Иней-6» для лиофилизации, где сушка проводилась в течение 48 ч при рабочем давлении 3.3 Па и температуре -44°C .

Образцы композитов были маркированы с использованием следующих обозначений: Х/Ц, Х/Л, Х/Ц/Ag, Х/Л/Ag. Изучение поглотительной способности образцов по отношению к 70% раствору этанола (х.ч., АО «РФК») проводили погружением образца в раствор. Избыток растворителя удаляли с помощью фильтровальной бумаги. После завершения пропитки вещество сразу же взвешивалось. Эффективность поглощения этанола из раствора (I_A , % отн.) оценивали по разнице веса образца до и после сорбции, исходя из уравнения:

$$I_A = [(M - M_0) / M_0] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где M_0 – начальная масса сухого образца, г; M – масса образца после выдержки в этаноле, г.

Карбонизацию органических композитов при температурах $400\text{--}800^{\circ}\text{C}$ осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи СНОТ (ООО Мастерские «РБТ») в потоке аргона (чистота 99.98%, «Кислородно-ацетиленовый завод»). Скорость нагрева печи составляла $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время выдержки при конечной температуре – 30 мин. Карбонизованные образцы обозначены добавлением к маркированным исходным композитам числа с указанием температуры пиролиза ($T = 400, 600$ или 800°C); примеры обозначения: Х/Ц-600, Х/Ц/Ag-400, Х/Л/Ag-800 и т.п.

Текстурные характеристики углеродных образцов определяли из изотерм адсорбции и десорбции азота, измеренных при -196°C в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Метод Брунауэра-Эммета-Теллера использовали для определения удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) образцов, исходя из адсорбционной ветви изотермы, а также суммарного объема пор ($V_{\text{общ}}$), рассчитанного по объему сорбированного азота при $P/P_0 \geq 0.995$. Распределение мезопор по размерам определяли методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с использованием CHNS- анализатора Vario EL Cube (Elementar) при температуре сжигания 1150°C . Масса образца составляла 3–5 мг.

Изучение морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно отраженных электронах с использованием настольного электронного микроскопа ТМ-4000Plus с ускоряющим напряжением 15 кВ (Hitachi, Япония) и во вторичных электронах (S5500, Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 3 кВ.

Идентификацию фаз и оценку среднего размера кристаллитов проводили путем анализа рентгеновских дифрактограмм, записанных в геометрии θ - 2θ Брэгга-Брэнтанго в диапазоне углов $5\text{--}70^{\circ}$ с помощью рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3» (Буревестник, Россия) с Cu-K α падающим излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) и никелевым монохроматором. Шаг сканирования – 0.02° , накопление в точке – 1 с.

Обсуждение результатов

1. Органические биокомпозиты. Образцы биокомпозитов после стадии сублимационной сушки представляют собой достаточно рыхлые блоки, которые различаются в зависимости от соотношения и состава компонентов по внешнему виду, элементному составу и плотности. Хитозан-лигнинные образцы имеют коричневый цвет этаноллигнина. Внутренняя часть композитов представляет собой тонкостенную пену, с внешней поверхности покрытую тонкой сетчатой пленкой (рис. 1. электронного приложения).

Хитозан-лигнинные композиты содержат больше углерода, чем хитозан-целлюлозные образцы. Средние значения их плотности выше ($0.058\text{--}0.061 \text{ г/см}^3$) по сравнению с хитозан-целлюлозными образцами ($0.041\text{--}0.043 \text{ г/см}^3$). Трехкомпонентный композит Х/Л/Ц по плотности занимает среднее положение с показателем плотности 0.044 г/см^3 (табл. 1). Более высокая плотность хитозан-лигнинных биокомпозитов по сравнению с хитозан-целлюлозными может быть обусловлена наличием более прочных водородных связей между компонентами смеси при формировании Х/Л биокомпозитов.

Все композиты характеризуются высокой поглотительной способностью. Образцы с разной плотностью демонстрируют различную способность впитывать 70% раствор этанола (I_A , % отн.).

Проведено сопоставление ИК-спектров образцов биокomпозитов хитозан-целлюлоза (рис. 1А-1) и хитозан-лигнин (рис. 1Б-1), а также хитозана (рис. 1А-2) и лигнина (рис. 1Б-2). Известно, что ИК-спектры хитозана и целлюлозы имеют значительное сходство в широком диапазоне частот [5, 9, 34]. В отличие от спектра целлюлозы, в спектре хитозана (рис. 1А-2) присутствуют полосы поглощения при 1648 и 1595 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в ацетамидной группе и изгибным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ в первичных аминогруппах ($-\text{NH}_2$), соответственно [34–36].

ИК-спектр лигнина (рис. 1Б-2) – вещества ароматической природы, имеет более сложную колебательную структуру с наличием в своем составе большого количества различных функциональных групп [37]. Основные п.п., характерные для гваяцил-ароматического кольца хвойных лигнинов, проявляются в областях 1513, 1598 и 1750 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец и карбонильных $\text{C}=\text{O}$) и между 1213–1120 см^{-1} (деформационные колебания CH -групп, валентные колебания связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}$), а также дублета полос при 855 и 812 см^{-1} (внеплоскостные изгибные $\text{C}-\text{H}$ колебания).

Несмотря на заметные различия в спектрах лигнина и целлюлозы, спектры образцов композитных материалов Х/Л (рис. 1А-1) и Х/Ц (рис. 1Б-1) имеют значительное сходство. Взаимодействие между хитозаном и полимерами приводит к сдвигу п.п. валентных $\nu\text{O}-\text{H}$ колебаний гидроксильных групп в более широкий диапазон 3600–3000 см^{-1} , с максимумом, смещённым в сторону меньших волновых чисел (до 3214 см^{-1}) и к значительному уширению полос [14, 38].

В спектрах образцов обоих биокomпозитов наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 1547 см^{-1} , которая расположена на широком плече при 1630 см^{-1} . Эта полоса возникает из-за наложения полос поглощения карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$) и амидных групп ($-\text{NH}$) хитозана, взаимодействующих с функциональными OH -группами [33–35]. Смещение сигнала связи $\text{N}-\text{H}$ при 1648 см^{-1} , в низкочастотную область спектра, можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями между связями $\text{N}-\text{H}$ первичных аминогрупп хитозана и OH -группами полимеров. Это предположение находит подтверждение в работах [14, 34–35] и ряде других исследований.

Различия в спектрах образцов хитозан-лигнинового и хитозан-целлюлозного биокomпозитов проявляются в присутствии в спектре Х/Л образца п.п. при 1513 см^{-1} и 1267 см^{-1} , характерных для гваяцильного кольца (G-тип) [37]. Вероятно, между хитозаном и лигнином осуществляется взаимодействие путем образования водородных связей между первичными аминогруппами хитозана и кислород содержащими группами лигнина $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.

Таблица 1. Элементный состав, плотность и поглотительная способность биокomпозитов

Образец композита	Массовое соотношение	C, %мас.	H, %мас.	N, %мас.	O _{диф} , %мас.	Плотность ρ_1 , г/см ³	Поглощение, I _A , %отн
Х/Ц	5 : 1	39.92	6.56	4.24	49.28	0.041	1252
Х/Ц/Ag	5 : 1 : 0.5	38.97	6.54	5.59	48.90	0.043	981
Х/Л	2 : 1	44.81	6.45	5.06	43.68	0.058	969
Х/Л/Ц	2 : 1 : 0.5	44.61	6.60	5.43	43.36	0.044	1131
Х/Л/Ag	2 : 1 : 0.5	46.21	6.40	5.02	42.37	0.061	867

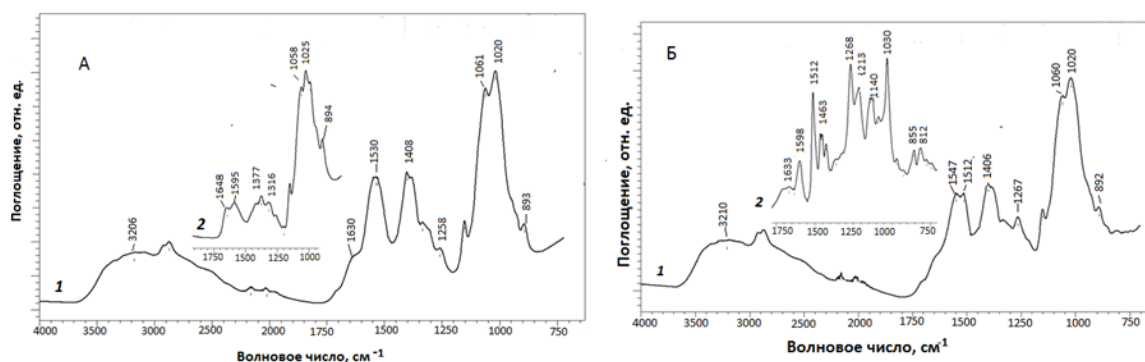


Рис. 1. ИК-спектры образцов хитозан-целлюлозы (А-1), хитозан-лигнина (Б-1); на вставках А-2 – хитозан, Б-2 – лигнин

В связи со сложностью объектов возможность более корректной интерпретации природы химических взаимодействий в полученных в данной работе композитах может быть выполнена на основе более детального их изучения.

Формирование большего числа межмолекулярных водородных связей в хитозан-лигниновых образцах приводит к созданию более компактной структуры материала [14]. Этот процесс выражается в уменьшении поглощающей способности хитозан-лигниновых биокомпозитов по сравнению с хитозан-целлюлозными образцами (табл. 1). Более низкая поглотительная способность хитозан-лигниновых образцов, вероятно, связана с увеличением плотности, достигнутой за счет формирования большего числа межмолекулярных водородных связей и переплетения полимерных цепей.

В последнее время многие исследователи занимаются синтезом новых и улучшенных перевязочных материалов на основе модифицированных биополимеров, которые являются экологически чистыми, воздухо- и влагопроницаемыми [35]. Губки на основе хитозана, легированные соединениями серебра, из-за их высокой проницаемости и хорошей антибактериальной активности имеют хорошие перспективы использования в биомедицине [15, 16]. В частности, в настоящей работе установлено, что композиты на основе хитозана способны быстро впитывать раствор этанола в количестве, превышающем их собственный вес в 9–12 раз. Полученные значения не уступают опубликованным в [14] результатам, где процент поглощения хитозан-целлюлозной мембраной, обогащенной серебром, составил 66.67%.

Морфологические особенности строения, качественного и полуколичественного химического состава в определенных областях поверхности образцов хитозан-полимерных композитов были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального микрорентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Поверхность не модифицированных серебром образцов хитозан-полимерных композитов сформирована хаотично переплетенными объемными фрагментами с гладкой поверхностью, образующими полости размером до нескольких десятков микрон.

При введении AgNO_3 в хитозан-целлюлозную суспензию большая часть ионов металла распределяется по поверхности относительно равномерно (содержание по данным РСФА 4.8–5.2 мас.%). Однако некоторая часть серебра концентрируется, вероятно, на поверхности целлюлозных фрагментов. Сосредоточенные на отдельных участках композита Х/Ц/Ag частицы серебра присутствуют на СЭМ-изображении (рис. 2, электронного приложения) в виде звездчатых пятен с размерами в среднем от 50 до 70 мкм. Пятна мозаично сложены из дисперсных частиц металлического серебра размером не более 1 мкм.

Наличие металлического серебра подтверждается данными РФА (рис. 7). На дифрактограмме композита Х/Ц/Ag проявляются отдельные слабые рефлексы, которые соответствуют наиболее интенсивным линиям металлического серебра (Ag , $d=2.36, 2.04 \text{ \AA}$, JCPDS, 4-783). Это указывает на частичное восстановление ионов серебра до металла уже в процессе формирования биокомпозита. Восстановление ионов серебра в целлюлозной матрице может происходить с использованием восстановительных свойств самой матрицы [39].

В отличие от хитозан-целлюлозных композитов на поверхности биокомпозита Х/Л/Ag по данным СЭМ и РФА, металлическое серебро отсутствует (рис. 2). Поверхность образца в этом случае не гладкая, а рельефная. Глобулярные частицы лигнина (3–5 мкм) покрывают значительную ее часть (рис. 2Б).

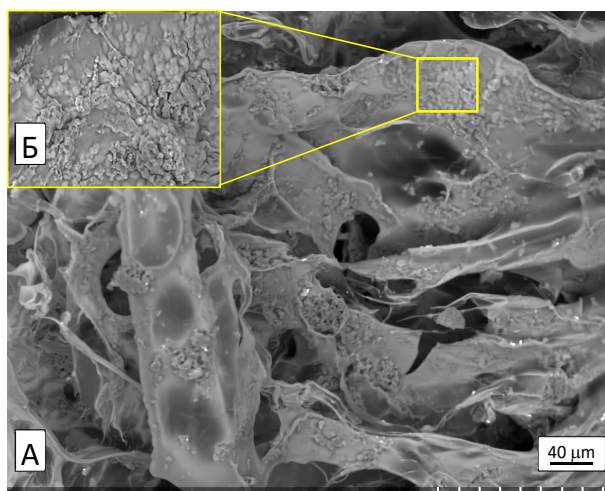


Рис. 2. СЭМ-изображение хитозан-лигнинового композита с введенными ионами серебра (А), на врезке – увеличенный фрагмент текстурированной лигнином поверхности (Б)

Сопоставление СЭМ-снимков хитозан-целлюлозных и хитозан-лигнинных композитов, содержащих одинаковое количество серебра, наглядно показывает разную морфологию органической матрицы; гладкую в первом случае и рельефную – во втором. Распределение Ag-частиц по матрице отражает разное действие лигнина и целлюлозы по отношению к ионам серебра.

По-видимому, лигнин, прочно удерживая ионы серебра, подавляет восстановление Ag^+ до состояния Ag^0 в биокомпозите (в отличие от целлюлозы). Присутствие в лигнине фенольных ОН и карбоксильных групп, способных к хелатированию с металлами, позволяет лигнину удерживать Ag^+ прочнее целлюлозы, препятствуя их восстановлению.

II. Углеродные композиты. С целью получения углеродных материалов, в том числе легированных серебром, исходные биокомпозиты подвергали карбонизации при температурах 600–800 °С. Структурные характеристики углеродных образцов, рассчитанные методами БЭТ, DFT и ВЖН: значения общей площади поверхности ($S_{БЭТ}$), внешней поверхности ($S_{мезо} + S_{макро}$), общего объема пор ($V_{пор}$), объема микропор ($V_{микро}$), среднего диаметра пор ($D_{пор}$) и среднего размера мезопор ($D_{ВЖН}$), приведены в таблице 2.

Текстурные характеристики углеродных композитов в основном определяются составом исходного биокомпозита и температурой карбонизации. Влияние температуры карбонизации особенно заметно проявляется при сопоставлении текстурных характеристик образцов Х/Ц/Ag-600 и Х/Ц/Ag-800. При повышении температуры карбонизации от 600 °С до 800 °С происходит увеличение удельной поверхности этого углеродного композита с 17 м²/г до 399 м²/г. В случае допированного серебром хитозан-лигнинного биокомпозита повышение температуры карбонизации с 600 до 800 °С приводит к росту величины удельной поверхности образующегося углеродного композита с 12 м²/г до 291 м²/г. Углеродные композиты Х/Ц/Ag-800 и Х/Л/Ag-800 являются преимущественно микропористыми, и объем микропор для них составляет 76.5 и 69.5% от общего объема пор, соответственно.

Влияние природы органического композита на характер распределения пор по размерам в углеродных композитах, полученных при температуре карбонизации 800 °С, иллюстрируется рисунком 3.

Образцы углеродных композитов Х/Л/Ag-800 и Х/Ц/Ag-800 характеризуются широким распределением микропор по размерам (рис. 3А-1,3), что соответствует описанному в [38] влиянию частиц серебра на развитие микропористости в углеродных системах. В углеродном композите Х/Ц/Ag-800 содержится самая малая доля мезопор размером от 2 до 20 нм (рис. 3Б-3).

Таблица 2. Текстурные характеристики углеродных композитов

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$S_{внеш}$, м ² /г	$S_{микро}$, м ² /г	D_{DFT} , нм	$D_{ВЖН}$, нм
Х/Л-600	12	0.0134	0.001	3	9	2.69	14.71
Х/Ц-600	234	0.048	0.043	17	217	6.28	28.60
Х/Ц/Ag-600	17	0.036	0.017	13	4	4.18	16.34
Х/Ц/Ag-800	399	0.170	0.130	71	328	1.70	8.60
Х/Л/Ag-800	291	0.130	0.090	55	236	1.80	19.20
Х/Л/Ц/Ag-800	423	0.172	0.120	116	307	1.63	8.44

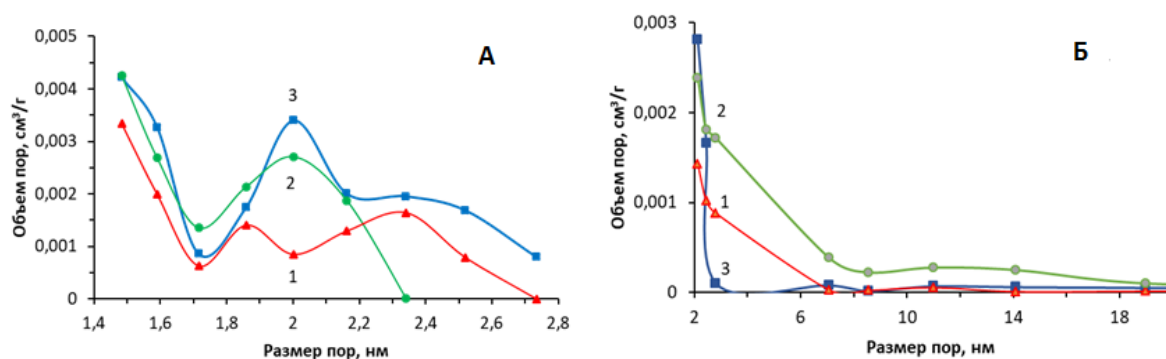


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам, рассчитанные методом DFT (А) и ВЖН (Б) для углеродных композитов: 1 – Х/Л/Ag-800; 2 – Х/Л/Ц/Ag-800; 3 – Х/Ц/Ag-800

В случае углеродного композита Х/Л/Ag-800 распределение микропор по размерам смещается в более узкий интервал с максимумом значений вблизи 2 нм (рис. 3А-2). По данным ВЖН, этот образец содержит мезопоры с преимущественными размерами до 6 нм (рис. 3Б-2).

На СЭМ-изображении углеродного композита Х/Ц/Ag-400 присутствуют ассоциаты металлического серебра субмикронного размера, относительно равномерно распределенные по углеродной поверхности (рис. 4А), аналогично исходному биокompозиту.

Врезка с увеличенным изображением (рис. 4Б) позволяет четко рассмотреть звездчатую форму и размер локализованных частиц серебра. Из гистограммы на рисунке 4В (микро-РСФА) следует, что содержание серебра в ассоциатах составляет до 14%мас., а вне их – не превышает 1.5 мас.%. По данным РФА, серебро находится в металлической форме Ag(0).

После карбонизации при 600 °С образцы хитозан-целлюлозных композитов, допированные AgNO₃, представляют собой пленочные структуры, перфорированные отверстиями размером до 100–150 мкм. На относительно гладкой углеродной поверхности Х/Ц/Ag наблюдаются участки с локализованными в виде звездчатых пятен частицами серебра размером около 50 мкм и сложной морфологической структуры. От центральной области пятна радиально расходятся мелкодисперсные кристаллические образования серебра субмикронного размера (рис. 3 электронного приложения).

После карбонизации образца композита Х/Ц/Ag при 800 °С на его углеродной поверхности присутствуют достаточно равномерно распределенные частицы серебра. Эти частицы имеют неоднородную структуру, напоминающую разрозненные лепестки цветка размером до 5 мкм (рис. 5). В данном случае достигнута высокая концентрация серебра на поверхности 33.7%мас.

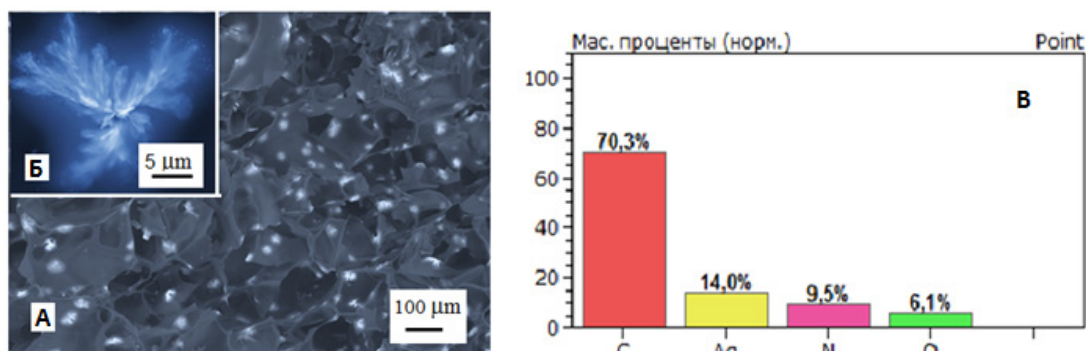


Рис. 4. СЭМ-изображение углеродного композита Х/Ц/Ag-400 (А); увеличенный фрагмент структуры локализации серебра (Б); В – гистограмма содержания элементов по области изображения, мас %

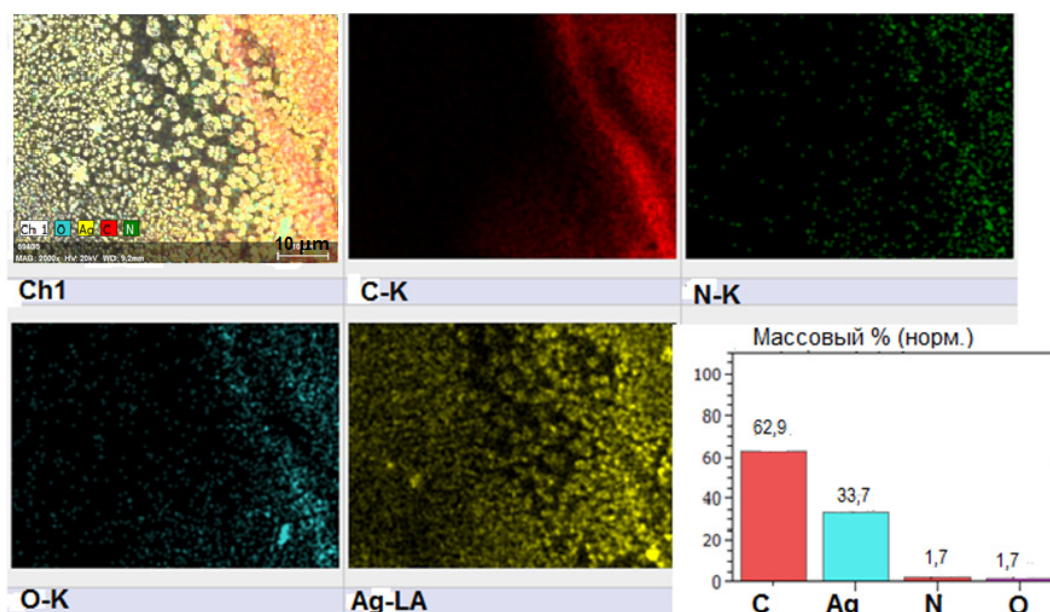


Рис. 5. Карты распределения элементов образца Х/Ц/Ag-800 и гистограмма их содержания

Иное распределение частиц серебра наблюдается в случае углеродного композита Х/Л/Ag-800, полученного карбонизацией хитозан-лигнинового биокомпозита при температуре 800 °С. На поверхности этого образца достаточно равномерно распределены субмикронные частицы серебра (рис. 6А). Встречаются более крупные частицы, представляющие собой сплавленные агломераты размерами от десятков нанометров до 20–50 мкм (рис. 6В). СЭМ-снимки наглядно показывают разную морфологию Ag-частиц в биокомпозитах: звездчатые кластеры в хитозан-целлюлозных против агломерированных в хитозан-лигниновых.

Из гистограммы, приведенной на рисунке 6Б, следует, что содержание серебра на поверхности углеродного композита Х/Л/Ag-800 достигает 19,4%мас., что существенно меньше по сравнению с концентрацией Ag на поверхности углеродного образца Х/Ц/Ag-800 (33,7%мас.). Химический анализ (микроРСФА) не обнаружил присутствия кислорода в углеродном образце Х/Л/Ag-800, однако выявил наличие азота (рис. 6Б).

Дифрактограммы допированных серебром образцов хитозан-целлюлозного биокомпозита и углеродного композита, полученного его карбонизацией при 800 °С, представлены на рисунке 7. На дифрактограмме биокомпозита Х/Ц/Ag присутствует широкое интенсивное гало с максимумом в области брэгговских углов 17–25 град. (рис. 7, кривая 1). Это гало типично для материалов с низкой степенью кристаллизации, таких как природные полимеры. Наличие слабых рефлексов металлического серебра Ag(0) указывает на частичное восстановление ионов серебра до металла уже в процессе формирования биокомпозита.

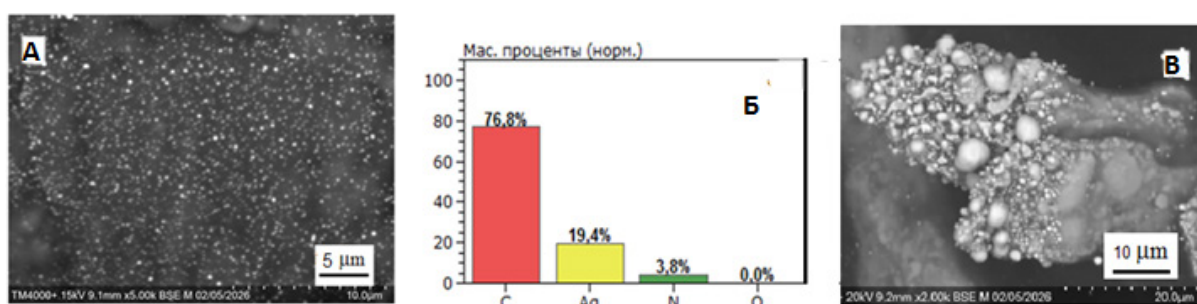


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности углеродного композита Х/Л/Ag-800 (А), гистограмма распределения элементов (Б), снимок агломерированной частицы Ag (В)

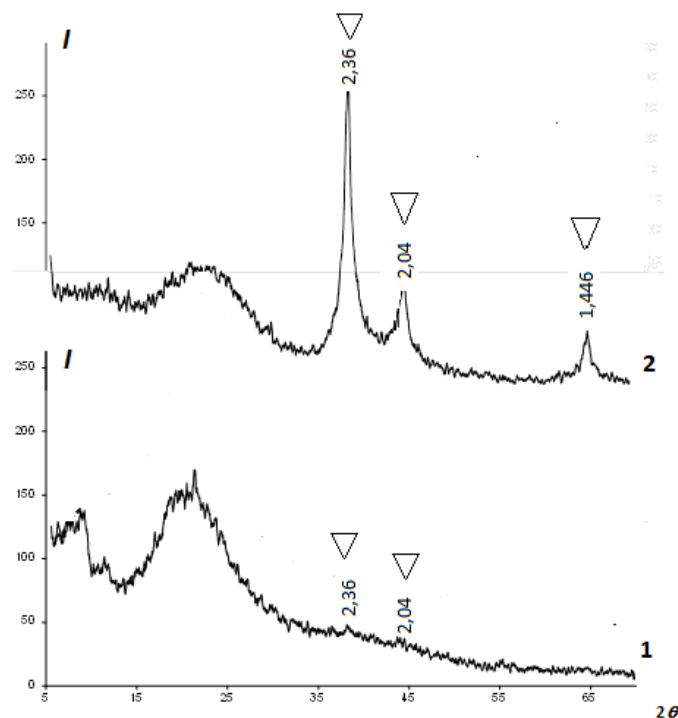


Рис. 7. Дифрактограммы образцов биокомпозита Х/Ц/Ag (1) и углеродного композита Х/Ц/Ag-800 (2). Обозначения: ▽ – серебро металлическое (Ag⁰)

Известно, что формирование наночастиц металлического серебра в полисахаридах может происходить в мягких условиях уже при комнатной температуре, а также при активирующем воздействии ультразвука, микроволнового излучения и др. [38, 39]. В случае хитозан-целлюлозных биокomпозитов частичное восстановление серебра до металла протекает уже в ходе синтеза. Этот процесс усиливается с повышением температуры и полностью завершается к 800 °С. На дифрактограмме углеродного образца Х/Ц/Ag-800 присутствуют четкие пики металлического серебра (Ag^0 , $d=2.359$; 2.04 ; $1.445 \text{ \AA}$, JCPDS, 4–783) (рис. 7, кривая 2).

Полученные в работе результаты свидетельствуют о существенном влиянии природы полимеров, образующих органическую матрицу композита, на морфологию, строение и свойства как исходного биокomпозита, так и на его карбонизованных производных. Использование целлюлозы или лигнина в сочетании с хитозаном дает возможность регулировать состояние вводимого нитрата серебра и степень его восстановления (при одинаковом содержании и контролируемых условиях синтеза и карбонизации). Целлюлоза благодаря особенностям строения избирательно концентрирует серебро на своих волокнах, а вследствие большей концентрации функциональных гидроксильных групп (в отличие от лигнина и хитозана), она выступает в качестве мягкого восстановителя [38, 39]. Частичное восстановление ионов Ag^+ до металла происходит уже при температуре синтеза (рис. 7, кривая 1). С этим связана «звездчатая», «цветочная» форма ассоциатов металлического серебра субмикронного размера на поверхности Х/Ц/Ag (рис. 4Б). При повышении температуры карбонизации в целлюлозных матрицах растет количество частиц серебра в ассоциатах при относительном сохранении их размеров ($\leq 1 \text{ мкм}$) (рис. 4).

В хитозан-лигниновой матрице серебро, будучи равномерно распределенным по объему матрицы, удерживается в ионной форме Ag^+ , вероятно, благодаря ее хелатирующему действию (рис. 2). Лигнин способствует удерживанию Ag^+ прочнее целлюлозы, ограничивая тем самым восстановление Ag^+ до Ag^0 в биокomпозите. Способность лигнина удерживать ионы серебра сохраняется вплоть до стадии высокотемпературной карбонизации. При 800 °С происходит карботермическое восстановление серебра до металла. Данные РФА однозначно подтверждают полное восстановление Ag до металлического состояния лишь при 800 °С.

При температуре карбонизации 800 °С включаются механизмы коалесценции и происходит увеличение размеров частиц металлического серебра для хитозан-целлюлозных систем (до 3–5 мкм) (рис. 5). Для хитозан-лигниновых композиций (рис. 6) размер частиц остается в субмикронном диапазоне.

Таким образом, в результате выполненного исследования показано, что наличие в хитозане реакционноспособных amino- и гидроксильных групп, а также гидроксильных, фенольных и карбоксильных групп в целлюлозе и лигнине, способных к образованию прочных водородных связей, позволяет получать допированные серебром хитозан-целлюлозные и хитозан-лигниновые биокomпозиты и углеродные композиты с регулируемыми размерами и формой частиц серебра.

Выводы

Предложен новый метод получения допированных серебром биокomпозитов на основе хитозана, этаноллигнина и целлюлозного аэрогеля. По данным метода СЭМ, при этом образуются объемные микроструктуры губчатой морфологии с размерами пор до нескольких десятков микрон. Методом ИКС установлено, что целлюлоза и лигнин участвуют в формировании хитозан-полимерной структуры путем образования устойчивых меж- и внутримолекулярных водородных связей.

Впервые проведено прямое сопоставление влияния целлюлозы и лигнина на морфологию Ag-частиц в матрице биополимера. В хитозан-целлюлозном биокomпозите (Х/Ц) серебро концентрируется на отдельных участках поверхности в виде звездчатых кластеров из несимметричных металлических частиц с размерами от 50 до 70 мкм уже на стадии синтеза. Лигнин в отличие от целлюлозы препятствует восстановлению ионов Ag^+ до Ag^0 в хитозан-лигниновом композите вплоть до стадии высокотемпературной карбонизации, вероятно, в результате их прочного связывания с функциональными группами лигнина. После карбонизации при 800 °С композита Х/Л/Ag появляются агломерированные частицы металлического серебра. Размер частиц остается в субмикронном диапазоне.

Карбонизация Ag-содержащих биокomпозитов при температурах 400–800 °С приводит к углеродным композитам с различной пористой структурой. Наиболее высокую удельную поверхность имеют образцы, полученные карбонизацией при 800 °С биокomпозитов Х/Ц/Л/Ag ($423 \text{ м}^2/\text{г}$), Х/Ц/Ag ($399 \text{ м}^2/\text{г}$) и Х/Л/Ag ($291 \text{ м}^2/\text{г}$). С повышением температуры карбонизации биокomпозитов увеличивается размер частиц серебра на углеродной поверхности и изменяется их морфология.

Биоккомпозитные губки могут рассматриваться в качестве бактерицидных средств и биоактивных материалов. Углеродные композиты с регулируемой пористой структурой и настраиваемой дисперсностью частиц металлического серебра различного размера и морфологии могут использоваться в качестве катализаторов, носителей катализаторов, адсорбентов и в других областях.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <https://www.doi.org/10.14258/jcprtm.20260319729s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2026-0010).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Vinod A., Sanjay M.R., Suchart S., Jyotishkumar P. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 258. 120978. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978>.
2. Díez-Pascual A.M. Synthesis and applications of biopolymer composites // International Journal of Molecular Sciences. 2019. Vol. 20, no 9. 2321. <https://doi.org/10.3390/ijms20092321>.
3. Kumar A., Biswal M., Mohanty S., Nayak S.K. Recent developments of lignocellulosic natural fiber reinforced hybrid thermosetting composites for high-end structural applications: a review // Journal of Polymer Research. 2021. Vol. 28, no. 12. 459. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02788-4>.
4. García M., Garmendia I., García J. Influence of natural fiber type in eco-composites // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 107. Pp. 2994–3004. <https://doi.org/10.1002/app.27519>.
5. Kostag M., El Seoud O.A. Sustainable biomaterials based on cellulose, chitin and chitosan composites - A review // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2021. Vol. 2. 100079. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100079>.
6. Thakur V.K., Voicu S.I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: a concise review // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 146. Pp. 148–165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.030>.
7. dos Santos F.A., Iulianelli G.C.V., Tavares M.I.B. The Use of Cellulose Nanofillers in Obtaining Polymer Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications // Materials Sciences and Applications. 2016. Vol. 7. Pp. 257–294. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.75026>.
8. Yang J., Duan J., Zhang L., Lindman B., Edlund H., Norgren M. Spherical nanocomposite particles prepared from mixed cellulose–chitosan solutions // Cellulose. 2016. Vol. 23, no. 5. Pp. 3105–3115. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1029-4>.
9. Karim Z., Mathew A.P., Grahm M., Mouzon J., Oksman K. Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: removal of dyes from water // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 112. Pp. 668–676. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>.
10. Bassas-Galia M., Follonier S., Pusnik M., Zinn M. Natural polymers: A source of inspiration. // Bioresorbable polymers for biomedical applications. Cambridge, 2017. Pp. 31–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100262-9.00002-1>.
11. Cai B., Zhong T., Chen P. et al. Preparation, characterization and in vitro release study of drug-loaded sodium carboxymethylcellulose/chitosan composite sponge // PloS ONE. 2018. Vol. 13, no 10. 0206275. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0206275>.
12. Deng Z., Wang T., Chen X., Liu Y. Applications of chitosan-based biomaterials: a focus on dependent antimicrobial properties. Review // Marine Life Science & Technology. 2020. Vol. 2. Pp. 398–413. <https://doi.org/10.1007/s42995-020-00044-0>.
13. Zhu X., Hou X., Ma B., Xu H., Yang Y. Chitosan/gallnut tannins composite fiber with improved tensile, antibacterial and fluorescence properties // Carbohydrate Polymers. 2019. Vol. 226. 115311. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115311>.

14. Căprărescu S., Zgărian R.G., Tihan G.T., Purcar V., Totu E.E., Modroga C., Chiriac A-L., Nicolae C.A. Biopolymeric Membrane Enriched with Chitosan and Silver for Metallic Ions Removal // *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 8. 1792. <https://doi.org/10.3390/polym12081792>.
15. Anisha B.S., Biswas R., Chennazhi K.P., Jayakumar R. Chitosanhyaluronic acid/nano silver composite sponges for drug resistant bacteria infected diabetic wounds // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013. Vol. 62. Pp. 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.09.011>.
16. Li D., Diao J., Zhang J., Liu J. Fabrication of new chitosanbased composite sponge containing silver nanoparticles and its antibacterial properties for wound dressing // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 11. Pp. 4733–4738.
17. Zhang C.-w., Nair S.S., Chen H., Yan N., Farnood R., Li F.-y. Thermally stable, enhanced water barrier, high strength starch bio-composite reinforced with lignin containing cellulose nanofibrils // *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 230. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115626>.
18. Csisz'ar E., Kun D., Temesv'ary-Kis F., Fekete E. Inspiring effect of lignin on the properties of nanocrystalline cellulose films // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2025. Vol. 9. 100743. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100743>.
19. Kun D., Pukánszky B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. Review // *European Polymer Journal*. 2017. Vol. 93. Pp. 618–641. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>.
20. Zhang Y., Jiang M., Zhang Y., Cao Q., Wang X., Han Y., Sun G., Li Y., Zhou J. Novel lignin-chitosan-PVA composite hydrogel for wound dressing // *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2019. Vol. 104. 110002. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110002>.
21. Upton B.M., Kasko A.M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116, no. 4. Pp. 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.
22. Кузнецов Б.Н., Овчинникова Т.Г., Таран О.П. Носители и катализаторы на основе углеродных гелей (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2026. №1. С. 106–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260118320>.
23. Микова Н.М., Жижаев А.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Овчинникова Т.Г., Кузнецов Б.Н. Синтез и свойства пористых органических и углеродных композитов на основе целлюлозного аэрогеля и хитозана // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2026. Т. 19(1). С. 37–50.
24. Lee J.-H., Park S.-J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review // *Carbon*. 2020. Vol. 163. Pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073>.
25. Yu S., Song S., Li R., Fang B. The lightest solid meets the lightest gas: An overview of carbon aerogels and their composites for hydrogen related applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, no. 38. Pp. 19536–19556. <https://doi.org/10.1039/D0NR05050D>.
26. Wang S., Li H., Wu M. Advances in metal/biochar catalysts for biomass hydro-upgrading: A review // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 303, no 2. 126825. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126825>.
27. Hu H., Wei W., Jiang Z., Sun W., Lv X., Xie J. In situ formation of small-scale Ag₂S nanoparticles in carbonaceous aerogel for enhanced photodegradation performance // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 292. 111476. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111476>.
28. Yu M., Li J., Wang L. Preparation and characterization of magnetic carbon aerogel from pyrolysis of sodium carboxymethyl cellulose aerogel crosslinked by iron trichloride // *Journal of Porous Materials*. 2016. Vol. 23, no. 4. Pp. 997–1003. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0157-4>.
29. Gómez-Cápiro O., Hinkle A., Delgado A.M., Fernández C., Jiménez R., Arteaga-Pérez L.E. Carbon aerogel-supported nickel and iron for gasification gas cleaning. Part I: ammonia adsorption // *Catalysts*. 2018. Vol. 8, no. 9. 347. <https://doi.org/10.3390/catal8090347>.
30. Guo X., Zhang Q., Li Q., Yu H., Liu Y. Composite aerogels of carbon nanocellulose fibers and mixed-valent manganese oxides as renewable supercapacitor electrodes // *Polymers*. 2019. Vol. 11, no. 1. 129. <https://doi.org/10.3390/polym11010129>.
31. Rosova E., Smirnova N., Dresvyanina E., Smirnova V., Vlasova E., Ivan'kova E., Sokolova M., Maslennikova T., Malafeev K., Kolbe K. Biocomposite Materials Based on Chitosan and Lignin: Preparation and Characterization // *Cosmetics*. 2021. Vol. 8. 24. <https://doi.org/10.3390/cosmetics8010024>.
32. Weinwurm F., Drijo A., Silva T.L.S., Friedl A. Principles of ethanol organosolv lignin precipitation: process simulation and energy demand // *Chemical Engineering Transactions*. 2014. Vol. 39. Pp. 583–588. <https://doi.org/10.3303/CET1439098>.
33. Кузнецов Б.Н., Васильева Н.Ю., Микова Н.М., Жижаев А.М. Синтез и сульфатирование сульфаминовой кислотой аэрогелей из целлюлоз древесины березы и хлопка // *Журнал СФУ. Химия*. 2022. Т. 15, №1. С. 57–68. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0271>.
34. Lv F., Wang C., Zhu P., Zhang C. Characterization of chitosan microparticles reinforced cellulose biocomposite sponges regenerated from ionic liquid // *Cellulose*. 2014. Vol. 21. 4405. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0440-y>.
35. Riaz A., Lei S., Akhtar H.M.S., Wan P., Chen D., Jabbar S., Abid M., Hashim M.M., Zeng X. Preparation and characterization of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with apple peel polyphenols // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 114. Pp. 547–555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.126>.
36. Duan J., Han C., Liu L., Jiang J., Li J., Li Y. Binding cellulose and chitosan via intermolecular inclusion interaction: Synthesis and characterisation of gel // *Journal of Spectroscopy*. 2015. 179258. <https://doi.org/10.1155/2015/179258>.

37. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Павленко Н.И., Чесноков Н.В. Изучение термического поведения органосоль-вентных лигнинов, выделенных из древесины пихты и осины // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. Рр. 411–418. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180408>.
38. Mat Z.N., Stapley A.G.F., Shama G. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 112. Рр. 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.081>.
39. Михайлиди А.М., Власова Е.Н., Сапрыкина Н.Н., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы из отходов макулатуры. V. Синтез и характеристика гибридных нанокомпозитов порошковых целлюлоз, выделенных из бумажной макулатуры, и наночастиц серебра // *Химия растительного сырья*. 2023. №3. С. 71–84. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230312908>.

Поступила в редакцию 29 июня 2026 г.

После переработки 9 сентября 2026 г.

Принята к публикации 14 сентября 2026 г.

Mikova N.M.^{1}, Zhizhaev A.M.¹, Ivanov I.P.¹, Kuznetsov B.N.^{1,2}, Taran O.P.^{1,2} PREPARATION AND PROPERTIES OF SILVER-DOPED COMPOSITES BASED ON CHITOSAN*

¹ *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, nm@icct.ru*

² *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, ave. Svobodny, 74, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

A new method is proposed for the preparation of Ag-containing organic and carbon composite materials based on natural polymers – chitosan, ethanol lignin, and cellulose aerogel – by introducing silver nitrate into a suspension of polymer mixtures at the initial stage of biocomposite synthesis. The biocomposites have a sponge-like structure and are predominantly macroporous. Chitosan–cellulose composites exhibit a lower density (0.041–0.043 g/cm³) than chitosan–lignin samples (0.058–0.061 g/cm³). Infrared spectroscopy confirmed the involvement of cellulose and ethanol lignin in the formation of the chitosan–polymer matrix through additional hydrogen bonding between the amino groups of chitosan and the OH groups of the polymers. The silver introduced into the chitosan–cellulose composite is distributed over its surface in the form of metallic particles 50–70 μm in size. However, in the case of the chitosan–lignin composite, no metallic silver particles are observed, likely due to stronger interactions between silver ions and lignin. Carbonization of the Ag-containing chitosan–lignin and chitosan–cellulose biocomposites at 800 °C yielded porous carbon composites with specific surface areas of 291 m²/g and 399 m²/g, respectively. Partial reduction of silver ions introduced into the chitosan–cellulose biocomposite to metallic Ag(0) occurs already at the synthesis stage and is fully completed at 800 °C. Carbothermal reduction of silver ions to metallic silver nanoparticles and aggregated submicron-sized silver particles in the chitosan–lignin matrix occurs only upon high-temperature treatment.

Keywords: chitosan, ethanol lignin, cellulose aerogel, silver nitrate, biocomposites, carbonization, composite morphology and texture, silver nanoparticles.

For citing: Mikova N.M., Zhizhaev A.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 3, Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260319729>.

References

1. Vinod A., Sanjay M.R., Suchart S., Jyotishkumar P. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 258, 120978. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978>.
2. Díez-Pascual A.M. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, vol. 20, no. 9, 2321. <https://doi.org/10.3390/ijms20092321>.
3. Kumar A., Biswal M., Mohanty S., Nayak S.K. *Journal of Polymer Research*, 2021, vol. 28, no. 12, 459. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02788-4>.

* Corresponding author.

4. García M., Garmendia I., Garcí'a J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, pp. 2994–3004. <https://doi.org/10.1002/app.27519>.
5. Kostag M., El Seoud O.A. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021, vol. 2, 100079. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100079>.
6. Thakur V.K., Voicu S.I. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 146, pp. 148–165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.030>.
7. dos Santos F.A., Iulianelli G.C.V., Tavares M.I.B. *Materials Sciences and Applications*, 2016, vol. 7, pp. 257–294. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.75026>.
8. Yang J., Duan J., Zhang L., Lindman B., Edlund H., Norgren M. *Cellulose*, 2016, vol. 23, no. 5, pp. 3105–3115. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1029-4>.
9. Karim Z., Mathew A.P., Grahm M., Mouzon J., Oksman K. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 112, pp. 668–676. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>.
10. Bassas-Galia M., Follonier S., Pusnik M., Zinn M. *Bioresorbable polymers for biomedical applications*. Cambridge, 2017, pp. 31–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100262-9.00002-1>.
11. Cai B., Zhong T., Chen P. et al. *PloS ONE*, 2018, vol. 13, no 10, 0206275. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0206275>.
12. Deng Z., Wang T., Chen X., Liu Y. *Marine Life Science & Technology*, 2020, vol. 2, pp. 398–413. <https://doi.org/10.1007/s42995-020-00044-0>.
13. Zhu X., Hou X., Ma B., Xu H., Yang Y. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 226, 115311. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115311>.
14. Căprărescu S., Zgărian R.G., Tihan G.T., Purcar V., Totu E.E., Modroga C., Chiriac A-L., Nicolae C.A. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 8, 1792. <https://doi.org/10.3390/polym12081792>.
15. Anisha B.S., Biswas R., Chennazhi K.P., Jayakumar R. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, vol. 62, pp. 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.09.011>.
16. Li D., Diao J., Zhang J., Liu J. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, vol. 11, pp. 4733–4738.
17. Zhang C.-w., Nair S.S., Chen H., Yan N., Farnood R., Li F.-y. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 230, 115626. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115626>.
18. Csisz'ar E., Kun D., Temesv'ary-Kis F., Fekete E. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2025, vol. 9, 100743. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100743>.
19. Kun D., Pukánszky B. *European Polymer Journal*, 2017, vol. 93, pp. 618–641. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035>.
20. Zhang Y., Jiang M., Zhang Y., Cao Q., Wang X., Han Y., Sun G., Li Y., Zhou J. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 2019, vol. 104, 110002. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110002>.
21. Upton B.M., Kasko A.M. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 4, pp. 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.
22. Kuznetsov B.N., Ovchinnikova T.G., Taran O.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 106–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260118320>. (in Russ.).
23. Mikova N.M., Zhizhayev A.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Ovchinnikova T.G., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2026, vol. 19(1), pp. 37–50. (in Russ.).
24. Lee J.-H., Park S.-J. *Carbon*, 2020, vol. 163, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073>.
25. Yu S., Song S., Li R., Fang B. *Nanoscale*, 2020, vol. 12, no. 38, pp. 19536–19556. <https://doi.org/10.1039/D0NR05050D>.
26. Wang S., Li H., Wu M. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 303, no 2, 126825. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126825>.
27. Hu H., Wei W., Jiang Z., Sun W., Lv X., Xie J. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 292, 111476. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111476>.
28. Yu M., Li J., Wang L. *Journal of Porous Materials*, 2016, vol. 23, no. 4, pp. 997–1003. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0157-4>.
29. Gómez-Cápiro O., Hinkle A., Delgado A.M., Fernández C., Jiménez R., Arteaga-Pérez L.E. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 9, 347. <https://doi.org/10.3390/catal8090347>.
30. Guo X., Zhang Q., Li Q., Yu H., Liu Y. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 1, 129. <https://doi.org/10.3390/polym11010129>.
31. Rosova E., Smirnova N., Dresvyanina E., Smirnova V., Vlasova E., Ivan'kova E., Sokolova M., Maslennikova T., Malafeev K., Kolbe K. *Cosmetics*, 2021, vol. 8, 24. <https://doi.org/10.3390/cosmetics8010024>.
32. Weinwurm F., Drijo A., Silva T.L.S., Friedl A. *Chemical Engineering Transactions*, 2014, vol. 39, pp. 583–588. <https://doi.org/10.3303/CET1439098>.
33. Kuznetsov B.N., Vasil'yeva N.Yu., Mikova N.M., Zhizhayev A.M. *Zhurnal SFU. Khimiya*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 57–68. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0271>. (in Russ.).
34. Lv F., Wang C., Zhu P., Zhang C. *Cellulose*, 2014, vol. 21, 4405. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0440-y>.
35. Riaz A., Lei S., Akhtar H.M.S., Wan P., Chen D., Jabbar S., Abid M., Hashim M.M., Zeng X. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 114, pp. 547–555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.126>.
36. Duan J., Han C., Liu L., Jiang J., Li J., Li Y. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 179258. <https://doi.org/10.1155/2015/179258>.

37. Mikova N.M., Fetisova O.Yu., Pavlenko N.I., Chesnokov N.V. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2018, vol. 26, pp. 411–418. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180408>. (in Russ.).
38. Mat Z.N., Stapley A.G.F., Shama G. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 112, pp. 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.081>.
39. Mikhailidi A.M., Vlasova Ye.N., Saprykina N.N., Kotelnikova N.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 71–84. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230312908>. (in Russ.).

Received June 29, 2026

Revised September 9, 2026

Accepted September 14, 2026

Сведения об авторах

Микова Надежда Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, nm@icct.ru

Жижжаев Анатолий Михайлович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, zhyzhaev@icct.ru

Иванов Иван Петрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ivanov@icct.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, руководитель научного направления, профессор кафедры органической и аналитической химии, bnk@icct.ru

Таран Оксана Павловна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией, главный научный сотрудник, заведующая кафедрой органической и аналитической химии, taran.op@icct.krasn.ru

Information about authors

Mikova Nadezhda Mikhailovna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, nm@icct.ru

Zhizhaev Anatoly Mikhailovich – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, zhyzhaev@icct.ru

Ivanov Ivan Petrovich – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, ivanov@icct.ru

Kuznetsov Boris Nikolaevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of Research Division, Professor at the Department of Organic and Analytical Chemistry, bnk@icct.ru

Taran Oksana Pavlovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Laboratory, Chief Researcher, Head of the Department of Organic and Analytical Chemistry, taran.op@icct.krasn.ru