

УДК 547.022

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ХИТОЗАН/ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Н. Глазачева^а, Д.О. Евтюхова^а, М.В. Успенская^а

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: termonna@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 27.06.18, принята к печати 30.07.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-5-787-793

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Глазачева Е.Н., Евтюхова Д.О., Успенская М.В. Исследование структуры пленочных композиций на основе смеси хитозан/полигидроксибутират методами инфракрасной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 5. С. 787–793. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-5-787-793

Аннотация

Получены пленочные материалы на основе смеси хитозана и полигидроксибутирата методом полива из раствора. Комбинация полисахарида хитозана и полиэфира полигидроксибутирата позволяет увеличить сроки биodeградации и улучшить механические характеристики биоматериала. Для растворения биополимерных компонентов использована уксусная кислота. Представлены результаты исследования совместимости полимеров в смеси композиций. Продемонстрировано, что кристаллизация полигидроксибутирата подавляется путем смешивания с хитозаном. В целях снижения растворимости пленочного покрытия изучена возможность применения ионной сшивки с помощью хлорида кальция. Исследовано влияние содержания хлорида кальция на структуру и морфологию поверхности пленочных композиций методом инфракрасной спектроскопии и оптической микроскопии. Инфракрасная спектроскопия показала, что химическая сшивка хлоридом кальция происходит с участием карбонильных групп полигидроксибутирата и гидроксильных групп хитозана. Установлено, что при добавлении хлорида кальция в количестве более 9% поверхность пленочной композиции на основе смеси хитозан/полигидроксибутират становится оптически однородной. Полученные полимерные композиции хитозан/полигидроксибутират/CaCl₂ перспективны при разработке изделий медицинского назначения.

Ключевые слова

хитозан, биополимерная пленка, полигидроксибутират, хлорид кальция, сшивающий агент, инфракрасная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ

STRUCTURE RESEARCH OF FILM COMPOSITIONS BASED ON CHITOSAN/POLYHYDROXYBUTYRATE BLEND BY INFRARED AND X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

E.N. Glazacheva^а, D.O. Evtukhova^а, M.V. Uspenskaya^а

^аITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: termonna@mail.ru

Article info

Received 27.06.18, accepted 30.07.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-5-787-793

Article in Russian

For citation: Glazacheva E.N., Evtukhova D.O., Uspenskaya M.V. Structure research of film compositions based on chitosan/polyhydroxybutyrate blend by infrared and X-ray fluorescence spectroscopy. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 5, pp. 787–793 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-5-787-793

Abstract

The paper considers the preparation of film materials based on the chitosan/polyhydroxybutyrate blend by the casting method. The combination of polysaccharide chitosan and polyester polyhydroxybutyrate gives the possibility to decrease the degradation rate and improve biomaterial mechanical characteristics. Acetic acid was used to dissolve biopolymer components. The paper presents compatibility study results for polymers in the blend composition. It was demonstrated that crystallization of polyhydroxybutyrate is suppressed by mixing with chitosan. In order to reduce the film coating solubility, we have studied the application possibility of ionic cross-linking with the help of calcium chloride. The effect of the calcium

chloride content on the structure and morphology of the surface of the film compositions was studied by infrared spectroscopy and optical microscopy. Infrared spectroscopy showed that chemical cross-linking with calcium chloride occurs with the participation of carbonyl groups of polyhydroxybutyrate and hydroxyl groups of chitosan. It has been found that addition of more than 9% calcium chloride provides optically homogeneous surface of the film composition based on the chitosan/polyhydroxybutyrate blend. The obtained polymeric compositions of chitosan/polyhydroxybutyrate/CaCl₂ have high perspectives for their further application in the development of medical materials.

Keywords

chitosan, biopolymer film, polyhydroxybutyrate, calcium chloride, cross-linking agent, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy

Введение

Разработка биополимерных пленочных композиций является актуальной задачей с точки зрения медицинских приложений. Кроме того, легкодоступность и экономическая выгодность биополимеров обуславливают перспективность исследований этих материалов для использования в медицинских целях [1, 2].

Полигидроксибутират (ПГБ) используется для биомедицинских применений, включая тканевую инженерию костной ткани, а также в качестве упаковочных материалов [3, 4]. ПГБ представляет собой природный гидрофобный биополимер, обладающий такими важными свойствами, как биоразлагаемость и биосовместимость. Данный полиэфир представляет собой высококристаллический полимер, в связи с чем обладает высокой хрупкостью, ограничивающей его широкое коммерческое применение [5].

Смешивание с другим природным полимером, таким как полисахарид, является превосходным способом разработки нового биополимерного материала с улучшенными физико-химическими свойствами [6, 7]. Наличие у полисахарида большого количества активных групп, таких как гидроксильные и аминогруппы, позволяет обеспечить взаимодействие с макромолекулами ПГБ. Одним из наиболее распространенных полисахаридов является хитозан, получаемый деацетилизацией хитина. Хитозан является линейным полисахаридом и представляет огромный интерес в разработке изделий медицинского назначения благодаря биосовместимости, биоразлагаемости, гидрофильности, нетоксичности и антимикробной активности [8]. Хитозан применяют в различных областях медицины, таких как материалы для заживления ран, доставка лекарственных препаратов, тканевая инженерия и др. [9–11]. Противомикробное свойство хитозана связано с взаимодействием его катионных аминогрупп с анионами поверхности клеток бактерий, вызывающим их гибель [9]. Однако существующие пленочные материалы на основе хитозана и полигидроксибутирата часто не обладают необходимыми свойствами для реализации назначения материала, а значит, актуальным является поиск сшивающего агента, позволяющего усовершенствовать структуру материала [12, 13].

Смесевая композиция на основе хитозана и ПГБ будет полностью биоразлагаемой и обладать такими важными свойствами для биомедицинских приложений, как биосовместимость и антимикробная активность, объединяя преимущества биополимерных компонентов [14].

Данная работа направлена на разработку и исследование оптическими методами структуры биополимерной композиции хитозан/полигидроксибутират/CaCl₂. Приготовлены новые полимерные пленочные композиции, изучена структура и морфология поверхности разработанных покрытий.

Материалы и методы

Материалы. В работе приготовлены биополимерные пленочные композиции с использованием следующих реактивов: полигидроксибутират (ООО «Клэкнер Пентапласт Рус», Россия), хитозан (SigmaAldrich, США), глицерин (чда, Вектон, Россия), кальций хлористый (ч, Вектон, Россия), уксусная кислота ледяная (хч, Вектон, Россия), дистиллированная вода.

Приготовление пленочной композиции хитозан/полигидроксибутират/CaCl₂. Пленочные материалы получены методом полива пленкообразующего раствора на подложку с последующим выдерживанием раствора на подложке до формирования пленочной структуры. Пленкообразующий раствор готовили путем смешивания предварительно приготовленных 1%-ных растворов полигидроксибутирата и хитозана. В качестве растворителя полигидроксибутирата использовали ледяную уксусную кислоту, растворение проводили при температуре 85°C и скорости перемешивания 200 об/мин. Хитозан растворяли в 2%-ном растворе уксусной кислоты при температуре 60°C и скорости перемешивания 200 об/мин. Приготовленные растворы полимеров смешивали при соотношении компонентов хитозан/ПГБ: 100/0, 75/25, 50/50.

Полимерные композиции хитозан/полигидроксибутират/CaCl₂ изготовлены с различным содержанием сшивающего агента хлорида кальция (CaCl₂): 1, 5, 9 и 15 мас.%. После добавления сшивающего агента раствор перемешивали еще в течение 3 мин без нагрева, скорость перемешивания 200 об/мин. Приготовленный пленкообразующий раствор наносили на пластиковую подложку и сушили в течение 48 ч при комнатной температуре. После полного высыхания пленку промывали в 0,1М растворе гидроксида натрия и затем в дистиллированной воде.

Методы исследования. Исследование химической структуры полученных полимерных пленочных композиций хитозан/полигидроксibuтират/ CaCl_2 проводилось методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектроскопии) с использованием спектрометра Tensor 37 (BRUKER, Германия), оснащенного приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Морфологию поверхности пленочных композиций исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus STM6.

Наличие ионов кальция в полимерной пленке после нейтрализации и промывки дистиллированной водой определяли с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV.

Результаты и их обсуждение

Полученные полимерные композиции представляют собой эластичные пленки. Одним из факторов, определяющих морфологию поверхности пленок, является состав полимерной смеси. Поверхность пленки на основе 100% хитозан оптически однородна и не содержит гетерогенных образований. При введении в композицию ПГБ наблюдается фазовое разделение, характерное для пленок на основе полимерных смесей: хитозан является непрерывной фазой, а гетерогенные образования на основе ПГБ – дисперсной фазой (рис. 1).

Добавление в полимерную систему сшивающего агента также приводит к изменению морфологии поверхности материала. Микрофотографии биополимерных пленок с различным содержанием хлорида кальция в поляризованном свете на отражение представлены на рис. 2.

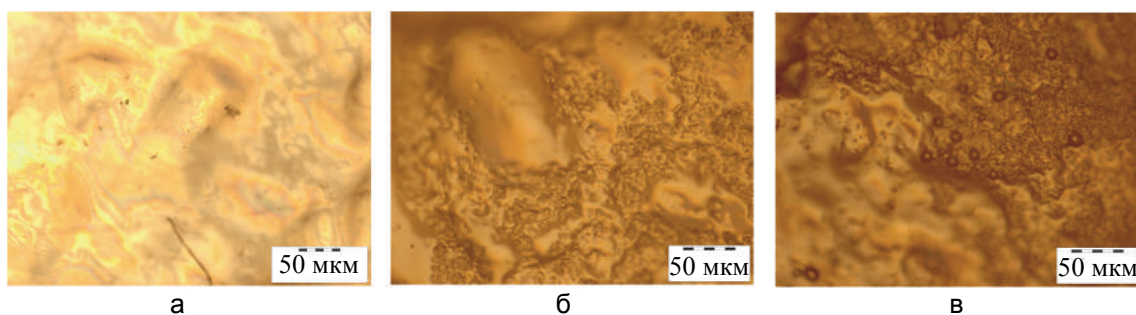


Рис. 1. Оптические фотографии образцов биополимерной пленки различного состава: 100% хитозан (а); 75% хитозан/25% полигидроксibuтират (б); 50% хитозан/50% полигидроксibuтират (в)

При добавлении хлорида кальция в количестве до 5 мас.% наблюдается фазовое разделение, но при увеличении содержания хлорида кальция более 9 мас.% поверхность пленки становится оптически однородной.

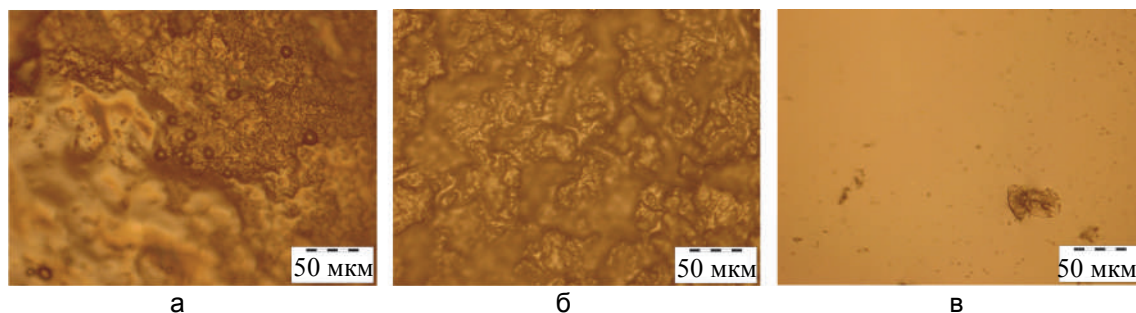


Рис. 2. Оптические фотографии образцов биополимерной пленки состава 50% хитозан/50% полигидроксibuтират с содержанием CaCl_2 , мас. %: 0 (а); 5 (б); 9 (в)

ИК-Фурье спектроскопия

Для анализа взаимодействия между полимерными компонентами были сняты ИК спектры хитозана, полигидроксibuтирата и смешанных пленок (рис. 3). На спектре хитозана присутствуют полосы, обусловленные валентными колебаниями ОН-групп в диапазоне от 3750 см^{-1} до 3000 см^{-1} , которые перекрываются с валентными колебаниями связи N–H, и полосы, соответствующие валентным колебаниям связи в группах $-\text{CH}_2$ (2920 см^{-1}) и $-\text{CH}_3$ (2875 см^{-1}). Полосы поглощения 1375 см^{-1} и 1405 см^{-1} характеризуют деформационные колебания метиленовой и метильной групп соответственно. Поглощение на частоте 1640 см^{-1} наблюдается в связи с валентными колебаниями карбонильных связей ($-\text{C}=\text{O}$) в группе CONHR, на частоте 1540 см^{-1} – с деформационными колебаниями аминогруппы (δNH_2) [15]. Интенсив-

ные колебания при 1640 см^{-1} и 1540 см^{-1} , характерные для амидных групп, указывают на то, что исходный хитозан обладает высокой степенью деацетилирования.

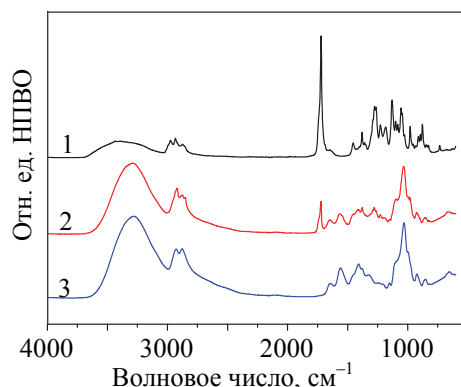


Рис. 3. Инфракрасные спектры биополимерных пленок составов: 100%полигидроксибутират (1); 75%хитозан/25%полигидроксибутират (2); 100%хитозан (3)

Основные полосы, характеризующие ПГБ, соответствуют валентным колебаниям C=O карбонильной группы сложного эфира на частоте 1720 см^{-1} , деформационным колебаниям связи в группе -CH_3 на частотах 1382 и 1305 см^{-1} , деформационным колебаниям связи -C-O сложноэфирной группы на частотах 1180 , 1130 и 1055 см^{-1} (рис. 4).

В спектрах смеси хитозана и ПГБ присутствуют все характерные для данных веществ полосы поглощения без заметного смещения. С помощью представленных ИК спектров можно заметить изменения в структуре ПГБ в смеси с хитозаном.

Авторами работы [16] были определены пики, соответствующие конкретным колебаниям кристаллической фазы по сравнению с аморфной фазой в сополимерах поли(3-гидроксибутирата-со-4-гидроксибутирата). Полосы поглощения 1275 , 1227 и 979 см^{-1} связаны с морфологией кристаллической фазы, тогда как пик при 1180 см^{-1} принадлежал аморфной фазе. Согласно рис. 4, полимерные смеси хитозан/ПГБ в различных соотношениях имеют пики, характерные для кристаллической фазы ПГБ, а значит, полукристаллический ПГБ в смеси с хитозаном сохраняет свое полукристаллическое состояние.

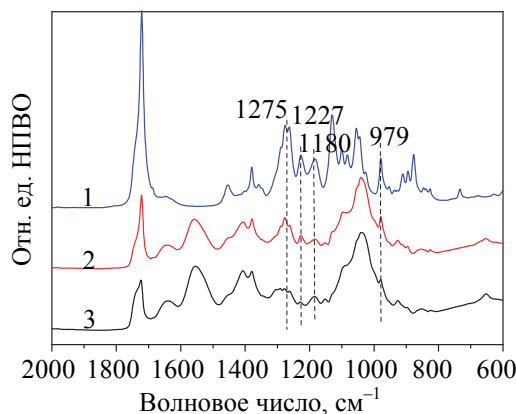


Рис. 4. Инфракрасные спектры биополимерных пленок составов: 100%полигидроксибутират (1); 75%полигидроксибутират/25%хитозан (2); 50%полигидроксибутират/50%хитозан (3)

Однако увеличение содержания хитозана увеличивает количество аморфной фазы ПГБ. Этот результат показывает, что кристаллизация ПГБ подавляется путем смешивания с хитозаном. В работе [17] сообщается, что полоса поглощения карбонильной группы ПГБ является составной полосой, несущей информацию о количестве аморфной и кристаллической фазы. Таким образом, полоса поглощения 1720 см^{-1} состоит из двух основных компонентов: на частоте 1720 см^{-1} , относящейся к колебаниям карбонильной группы в кристаллической фазе полимера, и 1740 см^{-1} , относящейся к аморфной фазе. Полагают, что при образовании сильных межмолекулярных водородных связей между ПГБ и хитозаном на частоте карбонильной группы должна появляться третья полоса на частоте 1735 см^{-1} , относящаяся к колебаниям данной связи в аморфной фазе, участвующей во взаимодействии.

Как показано на рис. 5, в смесях ПГБ/хитозан не наблюдается появления второй аморфной полосы поглощения, которая была бы связана с «взаимодействующей» аморфной фазой. Кроме того, пик поглощения связи C=O ПГБ в смеси ПГБ/хитозан не имел существенного сдвига в область низких частот.

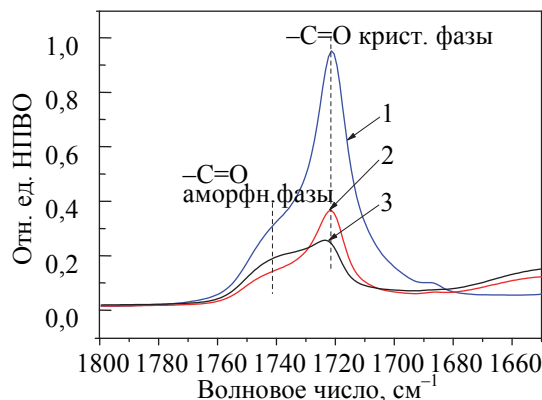


Рис. 5. Инфракрасные спектры биополимерных пленок составов: 100%полигидроксибутират (1); 75%полигидроксибутират/25%хитозан (2); 50%полигидроксибутират/50%хитозан (3)

Таким образом, нет причин ожидать существования межмолекулярного взаимодействия между ПГБ и хитозаном в аморфной фазе. Другие исследователи в этой области сделали тот же вывод [17].

При использовании хлорида кальция в качестве сшивающего агента с увеличением его содержания наблюдается значительное увеличение количества адсорбированной воды. Большое влияние воды сказывается и на увеличении полосы поглощения 1630 см^{-1} . Сильное влияние воды мешает оценить поведение полосы поглощения карбонильной группы хитозана на частоте 1640 см^{-1} . Наблюдается также рост интенсивности полосы поглощения на частоте 1550 см^{-1} $-\text{NH}_2$ групп хитозана, однако в этот рост может вносить значительный вклад выросшее количество воды в пленке. Значительно снижается интенсивность полосы поглощения на частоте 1720 см^{-1} , соответствующей колебаниям эфирных групп ПГБ (рис. 6). С увеличением содержания хлорида кальция происходит снижение интенсивности пика 1275 см^{-1} , соответствующего колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{N}$ хитозана. Можно предположить, что химическая сшивка хлоридом кальция происходит с участием карбонильных групп ПГБ и гидроксильных групп хитозана.

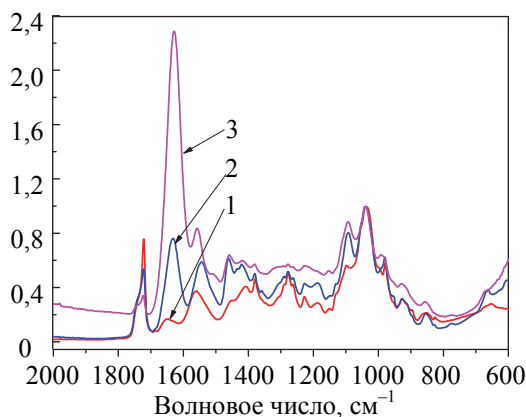


Рис. 6. Нормированные инфракрасные спектры биополимерных пленок состава 75%хитозан/25%полигидроксибутират с различным содержанием CaCl_2 , мас. %: 0 (1); 3 (2); 15 (3)

Таким образом, ИК-Фурье спектроскопия полученных пленок подтвердила процесс химической сшивки между биополимерными компонентами смеси.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Подтвердить присутствие ионов кальция в структуре полученной полимерной композиции можно с помощью элементного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Результаты анализа образца пленки после ее нейтрализации и промывки дистиллированной водой приведены на рис. 7.

Из данных РФА видно, что на спектре присутствуют два интенсивных пика, соответствующие характеристическим линиям кальция. Таким образом, опираясь также на данные ИК-Фурье спектроскопии, можно предположить, что ионы металла закрепляются в полимерной матрице, встраиваясь в структуру полимерной композиции, и обеспечивают создание полимерной сетки.

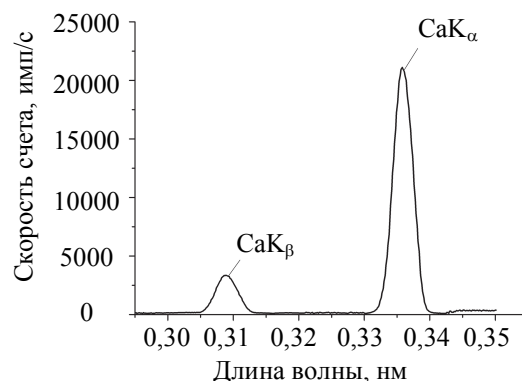


Рис. 7. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа биополимерной пленки состава 50% хитозан/50% полигидроксибутират с содержанием 9% CaCl₂

Заключение

В данной работе получены новые биоразлагаемые материалы на основе смеси полигидроксибутирата и хитозана с использованием уксусной кислоты в качестве растворителя методом полива из раствора. Структура и межмолекулярные взаимодействия смесевых композиций изучены с помощью методов инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Результаты исследования показывают, что при смешении полигидроксибутирата с хитозаном жесткие молекулярные цепи хитозана и межмолекулярные взаимодействия между полимерными цепями компонентов препятствуют кристаллизации полигидроксибутирата. Результаты инфракрасной спектроскопии продемонстрировали, что при введении сшивающего агента между двумя полимерными компонентами смеси происходит образование межмолекулярных водородных связей. Данные рентгенофлуоресцентного анализа подтвердили наличие ионов кальция в полимерной композиции. Таким образом, при смешении полигидроксибутирата и хитозана в кислой среде в присутствии ионов кальция происходит химическое сшивание между карбонильными группами полиэфира и гидроксильными группами полисахаридного хитозана, в результате образуется сшитая полимерная композиция, перспективная при разработке изделий медицинского назначения.

Литература

1. Добровольская И.П., Юдин В.Е., Попядухин П.В., Иванькова Е.М. Полимерные матрицы для тканевой инженерии. СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016. 224 с.
2. Ebnesajjad S. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. William Andrew, 2012. 472 p.
3. Ismail N.I., Abu Bakar M., Abu Bakar N.H.H. Synthesis of poly(3-hydroxybutyrate)/copper sulfide composites films and their photocatalytic application // Journal of Physical Science. 2018. V. 29. P. 115–123. doi: 10.21315/jps2018.29.s1.15
4. Tan W.L., Yaakob N.N., Zainal Abidin A., Abu Bakar M., Abu Bakar N.H.H. Metal chloride induced formation of porous polyhydroxybutyrate (PHB) films: morphology, thermal properties and crystallinity // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. V. 133. Art. 012012. doi: 10.1088/1757-899x/133/1/012012
5. Hench L.L., Jones J.R. Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering. Woodhead Publishing, 2005. 304 p.
6. Tanase E.E., Popa M.E., Rapa M., Popa O. PHB/cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties // Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2015. V. 6. P. 608–615. doi: 10.1016/j.aaspro.2015.08.099
7. Godbole S., Gote S., Latkar M., Chakrabarti T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films // Bioresource Technology. 2003. V. 86. N 1. P. 33–37. doi: 10.1016/s0960-8524(02)00110-4
8. Камская В.Е. Хитозан: структура, свойства и использование // Научное обозрение. Биологические науки. 2016. № 6. С. 36–42.
9. Altioek D., Altioek E., Tihminlioglu F. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2010. N 7. P. 2227–2236. doi: 10.1007/s10856-010-4065-x
10. Alves N.M., Mano J.F. Chitosan derivatives obtained by

References

1. Dobvol'skaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M. *Polimernye Matritsy dlya Tkanevoi Inzhenerii*. St. Petersburg, Izdatel'sko-Poligraficheskaya Assotsiatsiya Universitetov Rossii, 2016, 224 p. (in Russian)
2. Ebnesajjad S. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. William Andrew, 2012, 472 p.
3. Ismail N.I., Abu Bakar M., Abu Bakar N.H.H. Synthesis of poly(3-hydroxybutyrate)/copper sulfide composites films and their photocatalytic application. *Journal of Physical Science*, 2018, vol. 29, pp. 115–123. doi: 10.21315/jps2018.29.s1.15
4. Tan W.L., Yaakob N.N., Zainal Abidin A., Abu Bakar M., Abu Bakar N.H.H. Metal chloride induced formation of porous polyhydroxybutyrate (PHB) films: morphology, thermal properties and crystallinity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 133, art. 012012. doi: 10.1088/1757-899x/133/1/012012
5. Hench L.L., Jones J.R. *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. Woodhead Publishing, 2005, 304 p.
6. Tanase E.E., Popa M.E., Rapa M., Popa O. PHB/cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2015, vol. 6, pp. 608–615. doi: 10.1016/j.aaspro.2015.08.099
7. Godbole S., Gote S., Latkar M., Chakrabarti T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 86, no. 1, pp. 33–37. doi: 10.1016/s0960-8524(02)00110-4
8. Kamskaya V.E. Chitosan: structure, properties and using. *Scientific Review. Biological Sciences*, 2016, no. 6, pp. 36–42. (in Russian)
9. Altioek D., Altioek E., Tihminlioglu F. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2010, no. 7, pp. 2227–2236. doi: 10.1007/s10856-010-4065-x

- chemical modifications for biomedical and environmental applications // *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, V. 43, N 5, P. 401–414. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2008.09.007
11. Khor E., Lim Y.L. Implantable applications of chitin and chitosan // *Biomaterials*, 2003, V. 24, N 13, P. 2339–2349. doi: 10.1016/s0142-9612(03)00026-7
 12. Rennukka M., Amirul A.A. Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/chitosan blend material: synergistic effects on physical, chemical, thermal and biological properties // *Polymer Bulletin*, 2013, V. 70, N 6, P. 1937–1957. doi: 10.1007/s00289-012-0895-7
 13. Ikejima T., Inoue Y. Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan // *Carbohydrate Polymers*, 2000, V. 41, N 4, P. 351–356. doi: 10.1016/s0144-8617(99)00105-8
 14. Medvecky L., Stulajterova R., Giretova M., Faberova M. Properties of powder composite polyhydroxybutyrate-chitosan-calcium phosphate system // *Powder Metallurgy Progress*, 2017, V. 17, N 1, P. 1–9. doi: 10.1515/pmp-2017-0001
 15. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Sitnikova V.E. IR spectroscopy for the analysis of scattering polymeric materials // *Journal of Applied Spectroscopy*, 2017, V. 84, N 5, P. 837–842. doi: 10.1007/s10812-017-0553-9
 16. Kann Y., Shurgalin M., Krishnaswamy R.K. FTIR spectroscopy for analysis of crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) polymers and its utilization in evaluation of aging, orientation and composition // *Polymer Testing*, 2014, V. 40, P. 218–224. doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.09.009
 17. Karbasi S., Khorasani S.N., Ebrahimi S., Khalili S., Fekrat F., Sadegh D. Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate)/chitosan blend scaffolds for tissue engineering applications // *Advanced Biomedical Research*, 2016, V. 5, P. 177–184. doi: 10.4103/2277-9175.188490
 10. Alves N.M., Mano J.F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, vol. 43, no. 5, pp. 401–414. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2008.09.007
 11. Khor E., Lim Y.L. Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, 2003, vol. 24, no. 13, pp. 2339–2349. doi: 10.1016/s0142-9612(03)00026-7
 12. Rennukka M., Amirul A.A. Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/chitosan blend material: synergistic effects on physical, chemical, thermal and biological properties. *Polymer Bulletin*, 2013, vol. 70, no. 6, pp. 1937–1957. doi: 10.1007/s00289-012-0895-7
 13. Ikejima T., Inoue Y. Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 2000, vol. 41, no. 4, pp. 351–356. doi: 10.1016/s0144-8617(99)00105-8
 14. Medvecky L., Stulajterova R., Giretova M., Faberova M. Properties of powder composite polyhydroxybutyrate-chitosan-calcium phosphate system. *Powder Metallurgy Progress*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 1–9. doi: 10.1515/pmp-2017-0001
 15. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Sitnikova V.E. IR spectroscopy for the analysis of scattering polymeric materials. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2017, vol. 84, no. 5, pp. 837–842. doi: 10.1007/s10812-017-0553-9
 16. Kann Y., Shurgalin M., Krishnaswamy R.K. FTIR spectroscopy for analysis of crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) polymers and its utilization in evaluation of aging, orientation and composition. *Polymer Testing*, 2014, vol. 40, pp. 218–224. doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.09.009
 17. Karbasi S., Khorasani S.N., Ebrahimi S., Khalili S., Fekrat F., Sadegh D. Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate)/chitosan blend scaffolds for tissue engineering applications. *Advanced Biomedical Research*, 2016, vol. 5, pp. 177–184. doi: 10.4103/2277-9175.188490

Авторы

Глазачева Екатерина Николаевна – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0001-5258-1888, termonna@mail.ru

Евтюхова Дарья Олеговна – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0002-7815-1322, dariaroshior@outlook.com

Успенская Майя Валерьевна – доктор технических наук, профессор, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0003-2510-2639, mv_uspenskaya@mail.ru

Authors

Ekaterina N. Glazacheva – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0001-5258-1888, termonna@mail.ru

Daria O. Evtukhova – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0002-7815-1322, dariaroshior@outlook.com

Maya V. Uspenskaya – D.Sc., Full Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0003-2510-2639, mv_uspenskaya@mail.ru