

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – ХИТОЗАН»

П. Ю. Цыганков, Е. А. Пашкин, А. А. Абрамов

*Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга,  
pavel.yur.tsygankov@gmail.com, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический  
университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия*

**Ключевые слова:** альгинат натрия; аэрогель; полиэлектrolитный комплекс; сверхкритическая сушка; хитозан.

**Аннотация:** В настоящий момент существует потребность в новых материалах для тканевой инженерии, медицины и фармацевтики. Перспективными для этих областей являются высокопористые материалы – аэрогели на основе биополимеров, таких как альгинат натрия и хитозан. Получение полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» позволяет улучшить механические, термические и химические свойства отдельных биополимеров. Представлена методика получения аэрогеля на основе полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан». Проведены комплексные аналитические исследования полученных материалов. Сравнительный анализ ИК-спектров исходных биополимеров (хитозана, альгината) и гибридов на их основе показал формирование полиэлектrolитного комплекса без участия дополнительных сшивающих агентов. Полученные аэрогели на основе полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» обладают пористостью более 95 %. Установлено, что увеличение концентрации хитозана приводит к уменьшению удельной площади поверхности с 238 до 108 м<sup>2</sup>/г, удельного объема мезопор с 1,23 до 0,37 см<sup>3</sup>/г при соотношении альгинат натрия : хитозан с 1 : 0,25 и 1 : 1 соответственно.

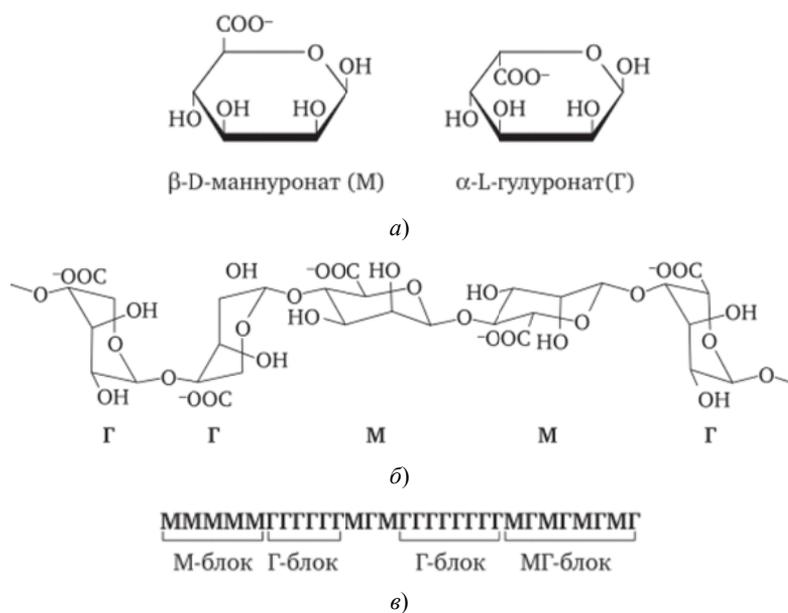
---

### Введение

В настоящий момент все большее внимание привлекают материалы, которые обладают специфичными, строго заданными свойствами. Среди всего разнообразия таких материалов аэрогели являются одними из наиболее перспективных для решения широкого спектра задач [1]. Распространение аэрогелей в различных областях применения обусловлено их уникальными свойствами, а именно высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью, высокой сорбционной емкостью, низкой плотностью [2, 3].

Аэрогели на основе биополимеров, таких как альгинат натрия и хитозан, нетоксичны, биосовместимы и биodeградируемы, что позволяет использовать их в медицине [4, 5] и фармацевтической промышленности [6]. В настоящий момент аэрогели на основе биополимеров уже нашли свое применение в качестве кровоостанавливающих средств [7, 8], высокоэффективных систем доставки лекарственных препаратов [9], в тканевой инженерии в целях получения матриц для роста клеток тканей и органов [10, 11].

Альгинат – природный водорастворимый полисахарид, состоящий из связанных 1,4-гликозидной связью остатков  $\alpha$ -L-гулурановой кислоты (Г) и остатков  $\beta$ -D-маннурановой кислоты (М) в различном соотношении (рис. 1) [12].



**Рис. 1. Структурная формула альгинатов:**

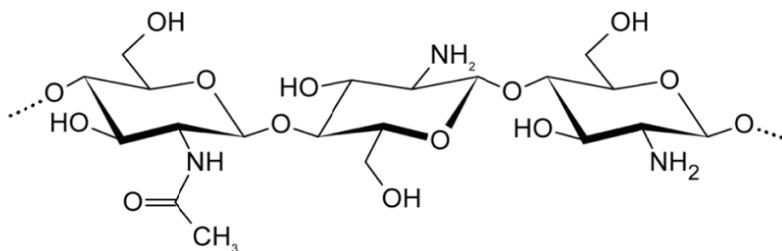
*а* – мономеры альгината натрия; *б* – конформация цепи; *в* – блочное распределение

Аэрогели на основе альгината натрия являются одними из наиболее распространенных для решения задач медицины и фармацевтической промышленности [13, 14]. Один из недостатков материалов на основе альгината – низкая механическая прочность, ограничивающая сферы применения конечных изделий в области тканевой инженерии [15].

Хитозан представляет собой природный полисахарид, который состоит из звеньев N-ацетилглюкозамина (2-ацетидамо-2-дезоксид-β-d-глюкопиранозы) и глюкозамина (2-амино-2-дезоксид-β-глюкопиранозы) (рис. 2) [16].

Хитозан получают щелочным деацетилированием из хитина – продукта переработки панцирей ракообразных. Благодаря таким свойствам, как биосовместимость, биodeградируемость, нетоксичность, хитозан нашел широкое применение в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности [17]. Существенный недостаток хитозана – необходимость использования токсичных сшивающих агентов (глутарового альдегида или гидроксида натрия) для формирования устойчивых гелей [18, 19].

Особый интерес представляет гибридный гель на основе альгината натрия и хитозана [20]. Образование гибридной структуры происходит за счет протекания химической реакции между полианионом альгината натрия и поликатионом хитозана, которая приводит к образованию соответствующего полиэлектролитного комплекса [21]. Формирование устойчивого геля на основе полиэлектролитного



**Рис. 2. Структурная формула хитозана**

комплекса «альгинат натрия – хитозан» позволяет получить принципиально новые материалы, исключить использование агрессивных сшивающих агентов, улучшить термические, химические, механические свойства и повысить стабильность материалов [11, 22].

Полиэлектролитные комплексы привлекают внимание исследователей ввиду уникальности их свойств и простоты получения. Способность полиэлектролитных комплексов менять фазовое состояние при незначительном изменении внешних условий (рН, температуры и т.д.) позволяет отнести их к так называемым «умным» (smart, intelligent) полимерным системам.

В данной работе разработана методика получения гибридного аэрогеля на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан», исследованы структура и свойства полученных материалов. Проведено варьирование концентрации компонентов и оценено влияние параметров на характеристики полученных аэрогелей.

### Методика эксперимента

Процесс получения аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» включает следующие этапы: растворение альгината натрия в воде, диспергирование хитозана в растворе альгината натрия, заморозка полученной дисперсии, выдерживание образцов в растворе соляной кислоты, ступенчатая замена растворителя, сверхкритическая сушка.

На *первом* этапе альгинат натрия диспергировался в дистиллированной воде. Процесс получения раствора осуществлялся с использованием ротор-статорного гомогенизатора (IKA Ultra-Turrax T 25 digital) при скорости вращения ротора 9 000 об/мин в течение 2 минут.

В полученном растворе диспергировался хитозан (концентрация 0,5; 1; 1,5; 2 масс. %) с использованием ротор-статорного гомогенизатора при скорости вращения ротора 12 000 об/мин в течение 5 минут. Выбранная скорость диспергирования хитозана обусловлена необходимостью достижения равномерного распределения частиц по всему объему раствора альгината натрия. Полученный раствор альгината натрия с диспергированными частицами хитозана помещался в цилиндрические формы и замораживался.

Полученные монолиты цилиндрической формы выдерживались в 0,5М растворе соляной кислоты при комнатной температуре в течение 24 часов. Данный этап необходим для растворения частиц хитозана. В процессе растворения образуется полиэлектролитный комплекс «альгинат натрия – хитозан» за счет протекания химической реакции, в результате которой происходит связывание групп – $\text{COO}^-$  альгината и  $-\text{NH}_3^+$  хитозана (рис. 3). В ходе данного этапа формируется устойчивый гель цилиндрической формы.

Далее для подготовки гелей к проведению сверхкритической сушки проводилась ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт по схеме 20-40-60-80-100-100-100 масс. %. Процесс сушки осуществлялся с использованием установки, представленной в работе [23].

Технологическая схема установки для проведения сверхкритической сушки приведена на рис. 4. Сверхкритическая сушка проводилась при следующих параметрах: температура 40 °С, давление 120...140 бар, расход диоксида углерода 1000 г/ч, время процесса 4...5 ч. После завершения процесса сушки осуществлялся сброс давления со скоростью 4 бар/мин.

Диоксид углерода, находящийся в жидком состоянии при 60 бар в баллоне 1, подавался в конденсатор 2 для охлаждения и предотвращения перехода в газообразное состояние. В сосуд высокого давления 5 предварительно нагретый

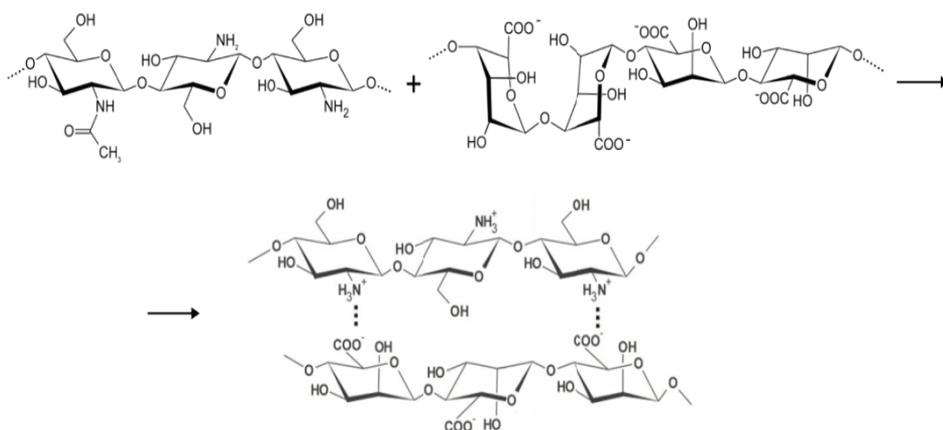


Рис. 3. Механизм образования полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан»

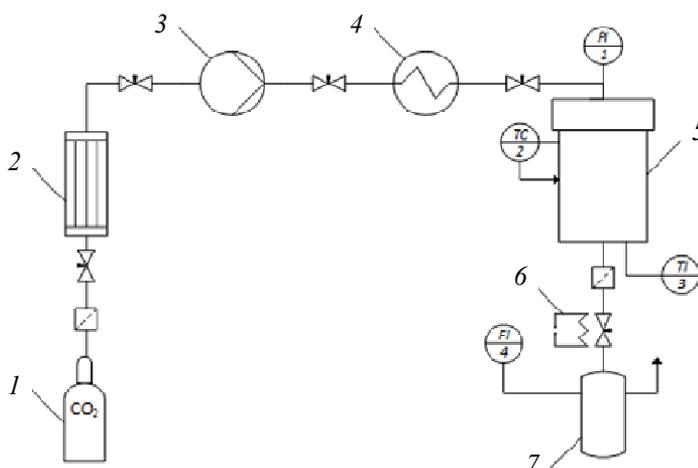


Рис. 4. Схема установки для проведения сверхкритической сушки:

1 – баллон с жидким диоксидом углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – сосуд высокого давления объемом 2 л; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор

в теплообменнике 4 диоксид углерода подавался с помощью насоса 3 при определенном давлении. Внутри аппарата установлены датчик температуры ТПЗ и манометр РИ1. Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором ТС2. Расход выходящего потока регулировался системой вентилей на выходе из аппарата. Для измерения расхода газообразного диоксида углерода использовался расходомер FI4.

### Методы исследования

Для изучения морфологии материалов проведены исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании JEOL 1610LV (JEOL, Япония).

ИК-спектры поглощения получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Спектры образцов аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» сняты на интервале от 4000 до 500 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 5. Внешний вид гибридного аэрогеля на основе полиэлектролитного комплекса, соотношение альгинат натрия : хитозан – 1 : 1**

Измерения истинной плотности выполнены на автоматическом гелиевом пикнометре Anton Paar Ultrapyc 5000.

Пористая структура образцов исследовалась методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности NOVA 2200E (Quantachrome Instruments Corp., США). Перед анализом проводилась пробоподготовка образцов при давлении 0,5 мм рт. ст. и температуре 353 К в течение 12 ч для удаления всей адсорбированной влаги с поверхности образцов. Удельная площадь поверхности определялась по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам и объем мезопор по методу Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

### Результаты и их обсуждение

Получена серия образцов гибридных аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» с варьированием концентрации хитозана (рис. 5).

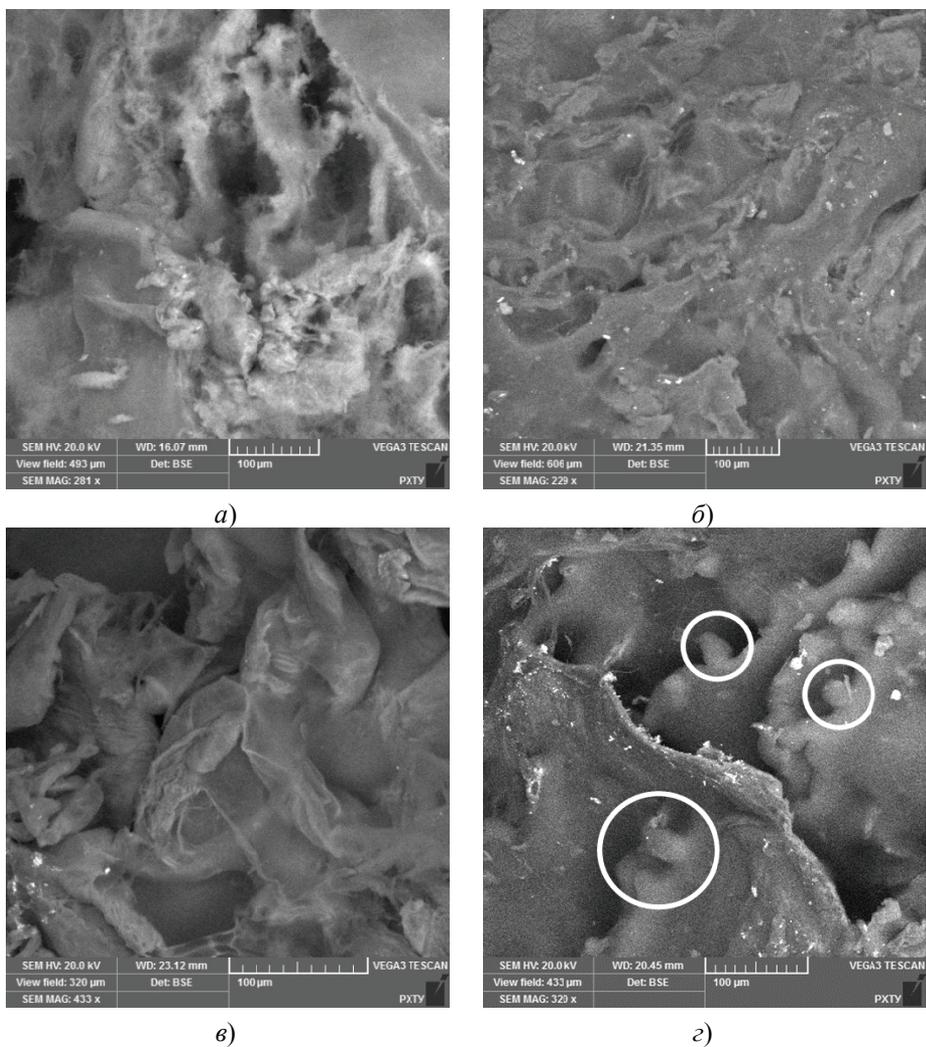
На рисунке 6 представлены изображения аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан», полученные с использованием СЭМ.

Изображения СЭМ демонстрируют, что при увеличении концентрации хитозана наблюдается формирование более неоднородной структуры. Для образца с соотношением альгинат натрия : хитозан – 1 : 1 выделены участки, которые, предположительно, представляют собой частицы хитозана, покрытые полиэлектролитной оболочкой. Формирование неоднородной структуры связано с особенностями процесса получения полиэлектролитного комплекса. Растворение частиц хитозана происходит при контакте с раствором соляной кислоты.

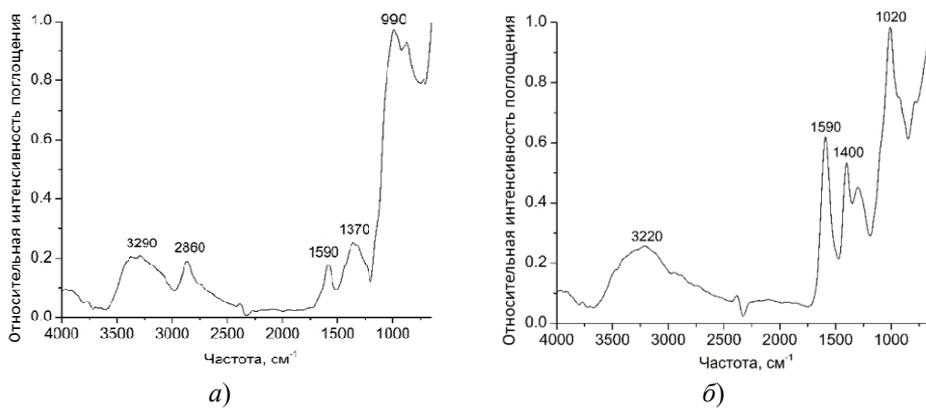
На рисунке 7 представлены ИК-спектры для исходных порошков альгината натрия и хитозана. На спектре хитозана показана широкая полоса  $\sim 3000 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний О–Н и N–H связей. Пик при волновых числах  $\sim 2860 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям C–H связей всех углеводородных составляющих. Пик на  $1590 \text{ см}^{-1}$  обусловлен перекрытием пиков групп C–O и N–H. Спектр альгината натрия представлен широкой полосой с пиком на  $\sim 3220 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует валентных колебаний О–Н. Карбоксильная группа обуславливает наличие двух пиков  $\sim 1590$  и  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ . При  $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются колебания C–O–C [24].

На рисунке 8 представлены ИК-спектры полученных гибридных аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан». Полиэлектролитный комплекс имеет более интенсивную полосу  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ , что связано с образованием новых водородных связей между группами –ОН и –NH<sub>2</sub> в хитозане и группами –C=O и –ОН альгината натрия [25]. Новые пики около  $1610$  и  $1730 \text{ см}^{-1}$  наблюдались для всех четырех соотношений альгинат : хитозан. Пик при  $1610 \text{ см}^{-1}$  имеет примерно одинаковую интенсивность во всех четырех образцах. Пик при  $1730 \text{ см}^{-1}$ , предположительно, соответствует асимметричному растяжению групп –COO, что подтверждает образование полиэлектролитного комплекса [20].

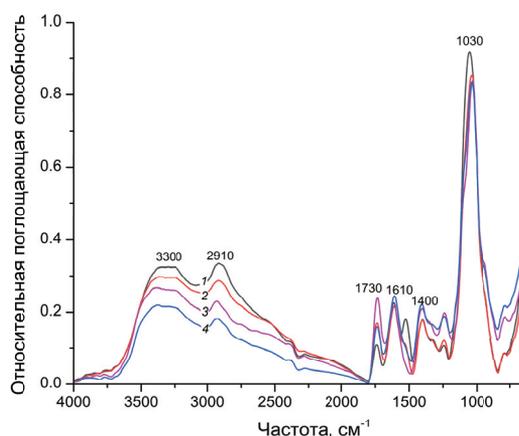
С использованием метода азотной порометрии получены изотермы адсорбции–десорбции для аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» (рис. 9, а). Распределения пор по размерам для аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» представлены на рис. 9, б.



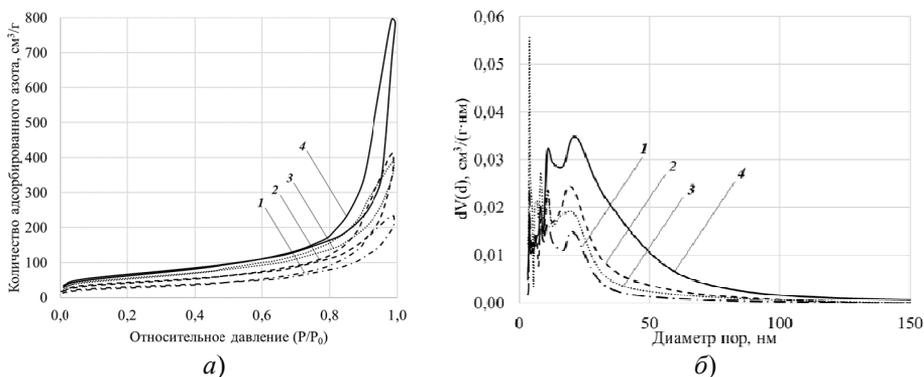
**Рис. 6.** Изображения внутренней структуры аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса с варьированием соотношений альгинат натрия : хитозан:  
*а* – 1 : 0,25; *б* – 1 : 0,5; *в* – 1 : 0,75; *г* – 1 : 1



**Рис. 7.** ИК-спектры исходных порошков:  
*а* – хитозан; *б* – альгинат натрия



**Рис. 8.** ИК-спектры аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» при соотношениях: 1 – 1:1, 2 – 1:0,75; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,25



**Рис. 9.** Результаты исследования аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» методом азотной порометрии при соотношениях: 1 – 1:1, 2 – 1: 0,75; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,25  
а – изотермы адсорбции–десорбции; б – распределение пор по размерам

Представленные изотермы адсорбции–десорбции относятся к IV типу по классификации International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Данный тип характерен для мезопористых материалов, а наличие петли гистерезиса свидетельствует о возникновении капиллярной конденсации. Для образцов, при увеличении концентрации хитозана, количество адсорбированного азота уменьшается, что говорит о более низком общем объеме пор. Для всех рассматриваемых образцов преобладают поры размером 3...50 нм. С повышением концентрации хитозана уменьшается объем мезопор.

В таблице 1 представлены характеристика аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан»: истинная плотность  $\rho_{ист}$ , кажущаяся плотность  $\rho_{каж}$ , пористость  $\Pi$ , удельная площадь поверхности по методу БЭТ  $S_{БЭТ}$ , объем пор по методу БДХ  $V_{БДХ}$ .

Увеличение концентрации хитозана приводит к увеличению истинной плотности, что в свою очередь обеспечивает армирующий эффект и уменьшение кажущейся плотности образцов. При увеличении концентрации хитозана наблюдается уменьшение удельной площади поверхности и объема мезопор, что связано с формированием неоднородной структуры и неполным растворением хитозана.

Таблица 1

**Характеристика аэрогелей на основе полиэлектrolитного  
комплекса «альгинат натрия – хитозан»**

Соотношение алгинат : хитозан	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	П, %	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$
1 : 0,25	1,684	0,090	95	238	1,23
1 : 0,50	1,853	0,099		199	0,59
1 : 0,75	1,884	0,076	96	153	0,64
1 : 1,00	1,982	0,062	97	108	0,37

**Заключение**

В работе предложена методика получения гибридных аэрогелей на основе полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан». Разработанная методика позволяет получать устойчивые гибридные аэрогели без использования дополнительных токсичных сшивающих агентов. Показано, что свойства полученных гибридных аэрогелей зависят от соотношения альгинат натрия : хитозан. Так, при соотношении 1 : 0,25 формируется пористая волокнистая структура. При увеличении концентрации хитозана наблюдается формирование неоднородной структуры с агломератами сферической формы. Полученные гибридные аэрогели на основе полиэлектrolитного комплекса «альгинат – хитозан» во всех случаях обладают высокой удельной площадью поверхности (108...238 м<sup>2</sup>/г), высокой пористостью (более 95 %), высоким объемом мезопор (0,37...1,23 см<sup>3</sup>/г).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-73-01216.*

*Список литературы*

1. Idumah, C. I. Emerging Trends in Polymer Aerogel Nanoarchitectures, Surfaces, Interfaces and Applications / C. I. Idumah, A. C. Ezika, V. U. Okpechi // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 25, No. 4. – P. 101258. doi : 10.1016/j.surfin.2021.101258
2. Smirnova, I. Aerogel Production: Current Status, Research Directions, and Future Opportunities / I. Smirnova, P. Gurikov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2017. – Vol. 134. – P. 228 – 233. doi : 10.1016/j.supflu.2017.12.037
3. Mazrouei-Sebdani, Z. A Review on Silica Aerogel-Based Materials for Acoustic Applications / Z. Mazrouei-Sebdani, H. Begum, S. Schoenwald, K. V. Horoshenkov, W. J. Malfait // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 562, No. 3211. – P. 120770. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770
4. Muñoz-Ruíz, A. Synthesis and Characterization of a New Collagen-Alginate Aerogel for Tissue Engineering / A. Muñoz-Ruíz, D. M. Escobar-García, M. Quintana, A. Pozos-Guillén, H. Flores // Journal of Nanomaterials. – 2019. – Vol. 2019, No. 6. – P. 1 – 10. doi: 10.1155/2019/2875375
5. Obaidat, R. M. Drying Using Supercritical Fluid Technology as a Potential Method for Preparation of Chitosan Aerogel Microparticles / R. M. Obaidat, B. M. Tashtoush, M. F. Bayan, T. R. Al Bustami, M. Alnaief // AAPS PharmSciTech. – 2015. – Vol. 16, No. 6. – P. 1235 – 1244. doi : 10.1208/s12249-015-0312-2
6. Santos-López, G. Aerogels from Chitosan Solutions in Ionic Liquids / G. Santos-López, W. Argüelles-Monal, E. Carvajal-Millan, Y. L. López-Franco,

M. T. Recillas-Mota, J. Lizardi-Mendoza // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9, No. 12. – P. 722. doi : 10.3390/polym9120722

7. Mecwan, M. Recent Advances in Biopolymer-Based Hemostatic Materials / Mecwan M., Li J., Falcone N., Ermis M., Torres E[и др.] // *Regenerative Biomaterials*. – 2022. – Vol. 9. doi : 10.1093/rb/rbac063

8. Kushwaha, R. Biopolymers as Topical Haemostatic Agents: Current Trends and Technologies / R. Kushwaha, S. Sharma, S. Kumar, A. Kumar // *Materials Chemistry Horizons*. – 2023. – Vol. 2, No. 1. – P. 11 – 39. doi : 10.22128/MCH.2022.612.1029

9. Lovskaya, D. D. Aerogels as Drug Delivery Systems: In Vitro and in Vivo Evaluations / D. D. Lovskaya, A. E. Lebedev, N. V. Menshutina // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 106. – P. 115 – 121. doi : 10.1016/j.supflu.2015.07.011

10. Okutucu, B. The Medical Applications of Biobased Aerogels: ‘Natural Aerogels for Medical Usage’ / B. Okutucu // *Medical Devices & Sensors*. – 2021. – Vol. 4, No. 1. – P. e10168. doi : 10.1002/mds3.10168

11. Singh, A. K. Fabrication and Investigation of Physicochemical and Biological Properties of 3D Printed Sodium Alginate-Chitosan Blend Polyelectrolyte Complex Scaffold for Bone Tissue Engineering Application / A. K. Singh, K. Pramanik // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2023. – Vol. 140, No. 12. – P. e53642. doi : 10.1002/app.53642

12. Donati, I. New Hypothesis on the Role of Alternating Sequences in Calcium-Alginate Gels / I. Donati, S. Holtan, Y. A. Mørch [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2005. – Vol. 6, No. 2. – P. 1031 – 1040.

13. Varaprasad, K. The Significance of Biomacromolecule Alginate for the 3D Printing of Hydrogels for Biomedical Applications / K. Varaprasad, C. Karthikeyan, M. M. Yallapu, R. Sadiku // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – Vol. 212. – P. 561 – 578. doi : 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.157

14. Wei, Q. Modification, 3D Printing Process and Application of Sodium Alginate Based Hydrogels in Soft Tissue Engineering: A Review / Q. Wei, J. Zhou, Y. An, M. Li, J. Zhang, S. Yang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 232. – P. 123450. doi : 10.1016/j.ijbiomac.2023.123450

15. Ramdhan, T. Physical and Mechanical Properties of Alginate Based Composite Gels / T. Ramdhan, S. H. Ching, S. Prakash, B. Bhandari // *Trends in Food Science & Technology*. – 2020. – Vol. 106. – P. 150 – 159. doi : 10.1016/j.tifs.2020.10.002

16. Kou, S. (Gabriel). Chitosan: A review of sources and preparation methods / S. Kou (Gabriel), L. M. Peters, M. R. Mucalo // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Vol. 169. – P. 85 – 94. doi : 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005

17. Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications / M. Rinaudo // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – Vol. 31, No. 7. – P. 603 – 632. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

18. Wegrzynowska-Drzymalska, K. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Biomedical Applications / K. Wegrzynowska-Drzymalska, P. Grebicka, D. T. Mlynarczyk [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 15. – P. 3413. doi : 10.3390/ma13153413

19. Gabriele, F. Ionic and Covalent Crosslinking in Chitosan-Succinic Acid Membranes: Effect on Physicochemical Properties / F. Gabriele, A. Donnadio, M. Casciola, R. Germani, N. Spreti // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – Vol. 251. – P. 117106. doi : 10.1016/j.carbpol.2020.117106

20. Kulig, D. Study on Alginate – Chitosan Complex Formed with Different Polymers Ratio / D. Kulig, A. Zimoch-Korzycka, A. Jarmoluk, K. Marycz // *Polymers*. – 2016. – Vol. 8, No. 5. – P. 167. doi : 10.3390/polym8050167

21. Gierszewska, M. pH-Responsive Chitosan/Alginate Polyelectrolyte Complex Membranes Reinforced by Tripolyphosphate / M. Gierszewska, J. Ostrowska-

Czubenko, E. Chrzanowska // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 101. – P. 282 – 290. doi : 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.031

22. Li, Z. Chitosan–Alginate Hybrid Scaffolds for Bone Tissue Engineering / Z. Li, H. R. Ramay, K. D. Hauch, D. Xiao, M. Zhang // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26, No. 18. – P. 3919 – 3928. doi : 10.1016/j.biomaterials.2004.09.062

23. Menshutina, N. V. The Effect of the Water–Precursor Ratio on the Structural Characteristics of Alumina Aerogels / N. V. Menshutina, A. E. Lebedev, I. I. Khudeev // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2020. – Vol. 14, No. 7. – P. 1229 – 1235. doi : 10.1134/S1990793120070222

24. Lawrie, G. Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS / G. Lawrie, I. Keen, B. Drew [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8, No. 8. – P. 2533 – 2541. doi: 10.1021/bm070014y

25. Sankalia, M. G. Reversed Chitosan–Alginate Polyelectrolyte Complex for Stability Improvement of Alpha-Amylase: Optimization and Physicochemical Characterization / M. G. Sankalia, R. C. Mashru, J. M. Sankalia, V. B. Sutariya // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2007. – Vol. 65, No. 2. – P. 215 – 232. doi : 10.1016/j.ejpb.2006.07.014

---

## The Structure and Properties of Hybrid Aerogels Based on the Polyelectrolyte Complex “Alginate – Chitosan”

P. Yu. Tsygankov, E. A. Pashkin, A. A. Abramov

*Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering,  
pavel.yur.tsygankov@gmail.com; D.I. Mendeleev Russian University  
of Chemical Technology, Moscow, Russia*

**Keywords:** sodium alginate; aerogel; polyelectrolyte complex; supercritical drying; chitosan.

**Abstract:** Currently, there is a need for new materials for tissue engineering, medicine and pharmaceuticals. Promising materials for these areas are highly porous materials – aerogels based on biopolymers, such as sodium alginate and chitosan. The production of a “alginate – chitosan” polyelectrolyte complex allows one to improve the mechanical, thermal and chemical properties of individual biopolymers. This work presents a method for producing an aerogel based on the “alginate – chitosan” polyelectrolyte complex. Comprehensive analytical studies of the obtained materials were carried out. A comparative analysis of the IR spectra of the original biopolymers (chitosan, alginate) and hybrids based on them showed the formation of a polyelectrolyte complex without the participation of additional cross-linking agents. The resulting aerogels based on the polyelectrolyte complex “alginate – chitosan” have a porosity of 95 %. It was found that an increase in the concentration of chitosan leads to a decrease in the specific surface area from 238 to 108 m<sup>2</sup>/g, the specific volume of mesopores from 1.23 to 0.37 cm<sup>3</sup>/g at a sodium alginate : chitosan ratio from 1 : 0.25 to 1 : 1, respectively.

### *References*

1. Idumah C.I., Ezika A.C., Okpechi V.U. Emerging trends in polymer aerogel nanoarchitectures, surfaces, interfaces and applications, *Surfaces and Interfaces*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 101258. doi: 10.1016/j.surfin.2021.101258

2. Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, vol. 134, pp. 228-233. doi: 10.1016/j.supflu.2017.12.037

3. Mazrouei-Sebdani Z., Begum H., Schoenwald S., Horoshenkov K.V., Malfait W.J. A review on silica aerogel-based materials for acoustic applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, vol. 562, no. 3211, pp. 120770. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770
4. Muñoz-Ruíz A., Escobar-García D.M., Quintana M., Pozos-Guillén A., Flores H. Synthesis and Characterization of a New Collagen-Alginate Aerogel for Tissue Engineering, *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, no. 6, pp. 1-10. doi: 10.1155/2019/2875375
5. Obaidat R.M., Tashoutsh B.M., Bayan M.F., T. Al Bustami R., Alnaief M. Drying Using Supercritical Fluid Technology as a Potential Method for Preparation of Chitosan Aerogel Microparticles, *AAPS PharmSciTech*, 2015, vol. 16, no. 6, pp. 1235-1244. doi: 10.1208/s12249-015-0312-2
6. Santos-López G., Argüelles-Monal W., Carvajal-Millan E., López-Franco Y.L., Recillas-Mota M.T., Lizardi-Mendoza J. Aerogels from Chitosan Solutions in Ionic Liquids, *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 12, pp. 722. doi: 10.3390/polym9120722
7. Mecwan M., Li J., Falcone N., Ermis M., Torres E., Morales R., Hassani A., Haghniaz R., Mandal K., Sharma S., Maity S., Zehtabi F., Zamanian B., Herculano R., Akbari M., John J.V., Khademhosseini A. Recent advances in biopolymer-based hemostatic materials, *Regenerative Biomaterials*, 2022, vol. 9. doi: 10.1093/rb/rbac063
8. Kushwaha R., Sharma S., Kumar S., Kumar A. Biopolymers as Topical Haemostatic Agents: Current Trends and Technologies, *Materials Chemistry Horizons*, 2023, vol. 2, no. 1, pp. 11-39. doi: 10.22128/MCH.2022.612.1029
9. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N. V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, vol. 106, pp. 115-121. doi: 10.1016/j.supflu.2015.07.011
10. Okutucu B. The medical applications of biobased aerogels: 'Natural aerogels for medical usage', *Medical Devices & Sensors*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. e10168. doi: 10.1002/mds3.10168
11. Singh A.K., Pramanik K. Fabrication and investigation of physicochemical and biological properties of 3D printed sodium alginate-chitosan blend polyelectrolyte complex scaffold for bone tissue engineering application, *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, vol. 140, no. 12, pp. e53642. doi: 10.1002/app.53642
12. Donati I., Holtan S., Mørch Y.A., Borgogna M., Dentini M., Skjåk-Bræk G. New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels, *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, no. 2, pp. 1031-1040. doi: 10.1021/bm049306e
13. Varaprasad K., Karthikeyan C., Yallapu M.M., Sadiku R. The significance of biomacromolecule alginate for the 3D printing of hydrogels for biomedical applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 212, pp. 561-578. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.157
14. Wei Q., Zhou J., An Y., Li M., Zhang J., Yang S. Modification, 3D printing process and application of sodium alginate based hydrogels in soft tissue engineering: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 232, pp. 123450. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123450
15. Ramdhan T., Ching S.H., Prakash S., Bhandari B. Physical and mechanical properties of alginate based composite gels, *Trends in Food Science & Technology*, 2020, vol. 106, pp. 150-159. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123450
16. Kou S. (Gabriel), Peters L.M., Mucalo M.R. Chitosan: A review of sources and preparation methods, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 169, pp. 85-94. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005
17. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, no. 7, pp. 603-632. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

18. Wegrzynowska-Drzymalska K., Grebicka P., Mlynarczyk D.T., Chelminiak-Dudkiewicz D., Kaczmarek H., Goslinski T., Ziegler-Borowska M. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Biomedical Applications, *Materials*, 2020, vol. 13, no. 15, pp. 3413. doi: 10.3390/ma13153413
19. Gabriele F., Donnadio A., Casciola M., Germani R., Spreti N. Ionic and covalent crosslinking in chitosan-succinic acid membranes: Effect on physicochemical properties, *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 251, pp. 117106. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117106
20. Kulig D., Zimoch-Korzycka A., Jarmoluk A., Marycz K. Study on Alginate–Chitosan Complex Formed with Different Polymers Ratio, *Polymers*, 2016, vol. 8, no. 5, pp. 167. doi: 10.3390/polym8050167
21. Gierszewska M., Ostrowska-Czubenko J., Chrzanowska E. pH-responsive chitosan/alginate polyelectrolyte complex membranes reinforced by tripolyphosphate, *European Polymer Journal*, 2018, vol. 101, pp. 282-290. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.031
22. Li Z., Ramay H.R., Hauch K.D., Xiao D., Zhang M. Chitosan–alginate hybrid scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 2005, vol. 26, no. 18, pp. 3919-3928. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.062
23. Menshutina N. V., Lebedev A.E., Khudeev I.I. The Effect of the Water–Precursor Ratio on the Structural Characteristics of Alumina Aerogels, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, vol. 14, no. 7, pp. 1229-1235. doi: 10.1134/S1990793120070222
24. Lawrie G., Keen I., Drew B., Chandler-Temple A., Rintoul L., Fredericks P., Grøndahl L. Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS, *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, no. 8, pp. 2533-2541. doi: 10.1021/bm070014y
25. Sankalia M.G., Mashru R.C., Sankalia J.M., Sutariya V.B. Reversed chitosan–alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: Optimization and physicochemical characterization, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, vol. 65, no. 2, pp. 215-232. doi: 10.1016/j.ejpb.2006.07.014

---

### **Struktur und Eigenschaften von Hybrid-Aerogelen auf der Grundlage des Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“**

**Zusammenfassung:** Derzeit besteht ein Bedarf an neuen Materialien für Tissue Engineering, Medizin und Pharmazie. Für diese Bereiche sind hochporöse Materialien – Aerogele auf Basis von Biopolymeren wie Natriumalginat und Chitosan – vielversprechend. Durch die Herstellung eines Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“ ist es möglich, die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften einzelner Biopolymere zu verbessern. Es ist ein Verfahren zur Herstellung des Aerogels auf Basis des Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“ vorgestellt. Es sind umfassende analytische Untersuchungen der gewonnenen Materialien durchgeführt. Eine vergleichende Analyse der IR-Spektren der ursprünglichen Biopolymere (Chitosan, Alginat) und darauf basierender Hybride zeigte die Bildung des Polyelektrolytkomplexes ohne Beteiligung zusätzlicher Vernetzungsmittel. Die resultierenden Aerogele auf Basis des Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“ weisen die Porosität von über 95 % auf. Es war festgestellt, dass eine Erhöhung der Chitosan-Konzentration zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche von 238 auf 108 m<sup>2</sup>/g und des spezifischen Volumens der Mesoporen von 1,23 auf 0,37 cm<sup>3</sup>/g bei Natriumalginat:Chitosan-Verhältnissen von 1 : 0,25 bzw. 1 : 1 führt.

## Structure et propriétés des aérogels hybrides à base de complexe polyélectrolytique «alginate de sodium – chitosane»

**Résumé:** Il existe actuellement un besoin dans de nouveaux matériaux pour l'ingénierie tissulaire, la médecine et les produits pharmaceutiques. Les matériaux hautement poreux – des aérogels à base de biopolymères tels que l'alginate de sodium et le chitosane sont prometteurs pour ces domaines. La préparation du complexe polyélectrolytique "alginate de sodium-chitosane" permet d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques des biopolymères individuels. Est proposée la méthode d'obtention d'un aérogel à base de polyélectrolyte "alginate de sodium – chitosane". Sont réalisées des études analytiques complètes sur les matériaux reçus. Est effectuée une analyse comparative des spectres des biopolymères d'origine (chitosane, alginate) et des hybrides pour former un complexe polyélectrolytique sans la participation d'agents de réticulation supplémentaires. Les aérogels obtenus à base de complexe polyélectrolytique «alginate de sodium – chitosane» ont une porosité de plus de 95 %. Est établi que l'augmentation de la concentration de chitosane entraîne une diminution de la surface spécifique de 238 à 108 m<sup>2</sup>/g, le volume spécifique de mésopore de 1,23 à 0,37 cm<sup>3</sup>/g avec des rapports d'alginate de sodium : chitosane avec 1 : 0,25 et 1 : 1, respectivement.

---

**Авторы:** *Цыганков Павел Юрьевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; *Пашкин Евгений Алексеевич* – лаборант химического анализа кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; *Абрамов Андрей Александрович* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия.