

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 544.77.032.1

ХИТОЗАН И СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН КАК МОДИФИКАТОРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК¹

© 2024 г. В.А. Буняев^{a, b, *}, М.Г. Чернышева^{a, **}, Г.А. Бадун^{a, ***}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^bГЕОХИ им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: bunyaev@geokhi.ru

** e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru

*** e-mail: badunga@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 18.12.2023 г.

Получены комплексы углеродных нанотрубок (УНТ) с бычьим сывороточным альбумином (БСА) и хитозаном в результате адсорбции из водных растворов. С помощью меченных тритием соединений найдено, что количество связываемых с УНТ биополимеров пропорционально их концентрации в растворе. Показано, что образуются прочные комплексы, которые не разрушаются после удаления раствора адсорбата и промывки водой. Проведена последовательная модификация УНТ исследуемыми веществами и установлено, что порядок последовательной модификации не влияет на состав комплекса, что может быть объяснено отсутствием конкуренции за сайты связывания. Показано, что полученные комплексы обладают высокой седиментационной устойчивостью в водных средах. Электрокинетический потенциал комплекса УНТ с хитозаном достигал величины +36 мВ при концентрации модифицирующего агента 8 мг/мл. При последовательной модификации УНТ сначала БСА затем хитозаном электрокинетический потенциал комплекса снижался до +20 мВ. Электрокинетический потенциал комплекса УНТ с БСА изменялся от –10 мВ до –18 мВ при увеличении концентрации белка в растворе от 0.2 до 5 мг/мл. Последовательная модификация УНТ сначала хитозаном затем БСА приводила к образованию комплексов с низким электрокинетическим потенциалом. С помощью измерения краевого угла смачивания показано, что модификация УНТ хитозаном и БСА приводит к увеличению гидрофильности нанесенных на стекло покрытий.

Ключевые слова: адсорбция биополимеров, углеродные нанотрубки, модификация углеродных нанотрубок, электрокинетический потенциал, метод радиоактивных индикаторов, меченные тритием соединения

DOI: 10.31857/S0044453724070049, **EDN:** PWLSRA

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно проводятся исследования в области синтеза и практического применения углеродных наноматериалов. Интерес к такому типу материалов как углеродные нанотрубки (УНТ) обусловлен их физико-химическими и механическими свойствами [1]. Обладая высокой прочностью и в тоже время гибкостью, одностенные углеродные нанотрубки могут быть рассмотрены как материал протезов – компонентов анатомического и функционального

восстановления частей тела человека. При таком использовании УНТ важно обеспечить их биосовместимость. При адсорбции полисахаридов или белков на поверхности УНТ изменяются физико-химические свойства материала, что можно использовать при разработке биосовместимых материалов.

Сывороточный альбумин является важным компонентом крови и представляет собой глобулярный белок, выполняющий роль регулятора онкотического давления плазмы и рН крови. С точки зрения транспортной функции альбумины связывают и переносят биологические молекулы (белки, пептиды, жирные кислоты и пр.) и ионы металлов внутри живого организма [2]. Поскольку

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П.А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

вышеперечисленные функции белка являются критически важными для нормального функционирования организма человека — необходимо исследовать взаимодействие УНТ с альбумином.

Материалы, которые не проявляют токсичности к компонентам крови и не рассматриваются иммунной системой как чужеродные, принято считать биосовместимыми. Такие материалы можно отнести к двум основным классам: неорганические (некоторые сплавы металлов, керамика медицинского назначения, композитные неорганические материалы) и органические (белки, полисахариды и другие биodeградируемые биополимеры) [3,4]. Для обеспечения биосовместимости можно использовать покрытия, в том числе биополимерами, например, хитозаном. Хитозан получают из хитина путем деацетилирования N-ацетилглюкозамина. Амин в гликозаминовом звене в области низких значений pH (<6) находится в протонированной форме, что повышает растворимость хитозана в водной среде. Количество гликозаминовых звеньев хитозана определяет его среднюю молекулярную массу, а степень деацетилирования — долю аминогрупп, освобожденных от ацетильной функциональной группы [5,6].

Важно знать количество модификатора, нанесенного на поверхность УНТ, что является нетривиальной задачей. В данной работе для определения количества модификатора, связанного с углеродным материалом, предложено использовать метод радиоактивных индикаторов и меченные тритием хитозан и бычий сывороточный альбумин (БСА). Универсальным методом получения меченных тритием соединений является метод термической активации трития, в котором реакционными частицами являются атомы трития, получаемые диссоциацией молекул на вольфрамовой проволоке, нагретой электрическим током до 1500–2100 К. Этот метод позволяет ввести тритий как в низкомолекулярные соединения, так и полимеры с сохранением их свойств [7,8].

Целью данной работы является:

1) выявить возможность адсорбционной модификации углеродных нанотрубок биополимерами: хитозаном со средней молекулярной массой 50 и 210 кДа и БСА (молекулярная масса 66.5 кДа) как по отдельности, так и при комбинированном применении;

2) определить с помощью меченных тритием соединений количество белка и хитозана на поверхности УНТ в равновесии с сорбционным раствором, а также после промывки водой;

3) подтвердить изменение свойств УНТ с помощью определения электрокинетического потенциала суспензий и измерения краевого угла смачивания стекол, на которые наносили исходный и модифицированный материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные фтором, чистотой >99 мас. % содержание фтора $7\pm 2\%$ ат. (Cheap Tubes, США) в форме порошка с удельной поверхностью 570 м²/г (согласно данным по низкотемпературной адсорбции азота), бычий сывороточный альбумин (Fraction V modified, Biowest США) с молекулярной массой 66.5 кДа, полисахарид хитозан (Aldrich) со средней молекулярной массой 50 и 210 кДа и степенью деацетилирования 65 и 68% соответственно. Степень деацетилирования определили с помощью титрования водным раствором NaOH (0.1М) по методике, описанной в работе [9]. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду, очищенную с помощью мембранной системы очистки Milli-Q, Millipore.

В качестве радиоактивного индикатора в адсорбционном эксперименте использовали меченные тритием хитозан и БСА, которые получали с помощью метода термической активации трития [8]. Использовали методики, представленные в работах [7,10,11] с некоторыми модификациями.

Для получения меченного тритием хитозана 1 мг вещества в виде раствора в соляной кислоте с эквивалентным соотношением HCl — свободные аминогруппы лиофилизировали на стенках реакционного сосуда. После вакуумирования сосуд заполняли газообразным тритием и активировали реакцию атомизации нагреванием вольфрамовой проволоки электрическим током до температуры 1980 К в течение 10 с. Дно реакционного сосуда охлаждали жидким азотом, а стенки с нанесенным хитозаном находились при комнатной температуре. Остаточный газ удаляли, заполняли новой порцией трития и повторяли атомизацию. Меченный препарат смывали со стенок реакционного сосуда водой, выдерживали при 4°C 1 сут и удаляли воду на ротормном испарителе. Повторяли процедуру растворения-упаривания 2 раза. Затем удаляли радиоактивные примеси гидрофобной природы (пары вакуумной смазки) трехкратной экстракцией толуолом. На последней стадии препарат сушили под вакуумом и до использования хранили при температуре –18°C. В результате были получены препараты с удельной радиоактивностью 22 и 34 Ки/г для [³H]хитозана 50 и 210 кДа соответственно.

Для получения меченного тритием БСА 1 мг вещества в виде водного раствора лиофилизировали на стенках реакционного сосуда. Дальнейшие операции по введению трития были такими же, как для хитозана, с изменением температуры атомизатора (1830 К) и использованием только одного напуска газообразного трития. Меченный препарат смывали со стенок водой, однократно упаривали досуха с помощью ротормного испарителя. Затем проводили

диализ в воде в течение 5 сут через мембрану 12 кДа. Далее препарат очищали от радиоактивных примесей с помощью эксклюзионной хроматографии с использованием оборудования Waters (Breeze): колонка Ultrahydrogel 1000 размером 300×7.8 мм, заполненная гелем на основе гидроксилатполиметакрилата с размером пор 1000 Å, элюирование 0.05 М фосфатным буфером (pH 7.0) со скоростью 0.5 мл/мин, детектирование при 280 нм. Фракции, относящиеся к БСА, объединили, обессолили препарат с помощью колонки PD-10 и хранили до использования при температуре 4°C. Удельная радиоактивность [³H]БСА составила 11 Ки/г.

Адсорбционная модификация УНТ альбумином и полисахаридом. Смешивали растворы исходного и меченного тритием биополимеров для получения препаратов с требуемой концентрацией и удельной радиоактивностью. Концентрация растворов варьировалась в диапазоне от 0.2 до 8.0 мг/мл, а их удельная радиоактивность составляла от 2.0 до 3.6 мКи/мл, что позволило достоверно определить содержание биополимеров в составе комплекса. В полученный раствор вносили УНТ (5 мг ± 0.2 мг), 10 мин обрабатывали ультразвуком с помощью УЗ-ванны «Град» (110 Вт) и оставляли в термостате при 23 ± 2°C от двух до семи суток. В предварительных экспериментах было показано, что равновесие в системе наступает через 2 сут. Осадок отделяли от надосадочного раствора центрифугированием (13400–21000 rpm, 15–30 мин). Измеряли радиоактивность раствора по методу жидкостной сцинтилляционной спектрометрии отбором аликвоты в сцинтилляционную жидкость OptiPhase HiSafe-III. Твердую фазу промывали деионизированной водой (2 × 1 мл). На каждой стадии промывки измеряли радиоактивность надосадочного раствора и отбирали надосадочную жидкость. После последней стадии промывки к образцам добавляли по 1 мл воды, суспензировали и выдерживали в термостате при 23 ± 2°C в течение двух–четырех суток.

Для определения взаимного влияния белка и хитозана на процесс адсорбции биополимеров на УНТ использовали методику последовательного модифицирования нанотрубок этими веществами. Сначала проводили модификацию УНТ хитозаном (или БСА) без добавки меченого вещества в отработанных ранее условиях, удаляли остаточный раствор и вносили второй модификатор, меченный тритием. После первичной модификации УНТ раствором БСА с концентрацией 2.5 мг/мл использовали для вторичной модификации 1 мл водного раствора хитозана 50 кДа и хитозана 210 кДа с удельной радиоактивностью 3.7 мКи/мл в диапазоне концентраций от 2.0 до 8.0 мг/мл. После первичной модификации УНТ раствором хитозана 210 кДа с концентрацией 4.0 мг/мл проводили вторичную модификацию добавлением 1 мл водного раствора [³H]БСА с удельной радиоактивностью

2.0 мКи/мл и концентрацией от 0.2 до 5.0 мг/мл. Дальнейший ход адсорбционного эксперимента аналогичен методике индивидуального модифицирования УНТ биополимерами.

Определение количества прочносвязанного полимера. Для определения количества прочносвязанного с поверхностью УНТ биополимера использовали методику кислотного растворения хитозана при нагревании. Для этого осадок переносили в стеклянный флакон, добавляли 1 мл HNO₃ (53 мас. %), герметично закрывали флакон крышкой и нагревали в течение 1 ч до температуры кипения. Затем выдерживали 1 ч для остывания до комнатной температуры. Потерю раствора из флакона в процессе нагревания определяли по изменению массы флакона, и она не превышала 2%.

Определение электрокинетического потенциала. Электрокинетический потенциал суспензий УНТ и модифицированных УНТ определяли методом электрофоретического рассеяния света. Перед измерением суспензии диспергировали в воде с помощью ультразвуковой ванны («Град», Россия), разбавляли до концентрации 1 мг/мл и проводили измерения электрокинетического потенциала на анализаторе частиц Malvern ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK). Для получения достоверного результата измерения проводили в трехкратной повторности.

Определение краевого угла смачивания. Образцы УНТ, УНТ – хитозан и УНТ – БСА диспергировали в воде до концентрации 1 мг/мл. В полученные суспензии помещали покрывное стекло, предварительно обезжиренное и высушенное. Стекло с нанесенным слоем УНТ и модифицированных УНТ высушивали. С помощью анализатора краевого угла смачивания OCA 15EC (DataPhysics, Германия) измеряли краевой угол смачивания поверхности модифицированного стекла водой в течение 4 мин в режиме “as fast as possible”. Дозировку капли (8 мкл) и расчет краевого угла проводили с помощью программного обеспечения прибора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для модификации УНТ использовали меченные тритием хитозан и БСА, что позволило определить количество модифицирующего агента, связавшегося с углеродным наноматериалом. Было найдено, что в исследуемых областях концентраций белка и полисахарида наблюдается практически линейная зависимость адсорбции от начальной и равновесной концентраций модификатора (рис. 1).

Было показано, что значительное количество хитозана и БСА прочно удерживается на поверхности УНТ и не удаляется после промывки сорбента водой. Поэтому при интерпретации результатов использовали начальную концентрацию адсорбата

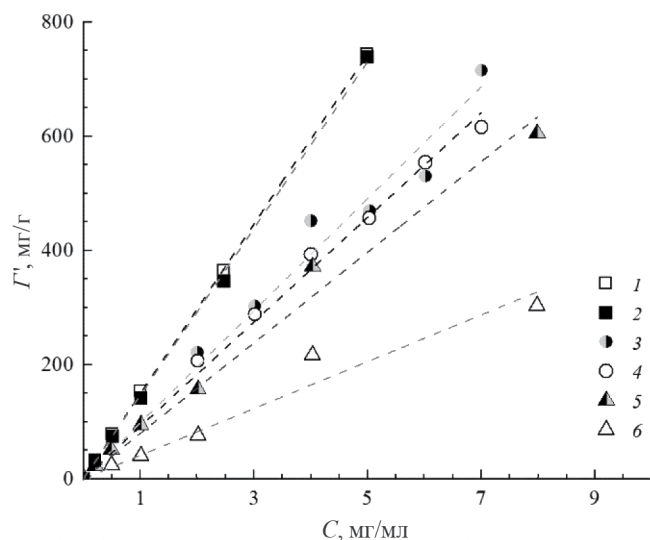


Рис. 1. Изотермы адсорбции биополимеров на УНТ: БСА, pH 7 (1, 2), хитозан 50 кДа, pH 1.6 (3, 4), хитозан 210 кДа, pH 2 (5, 6); равновесная адсорбция (1, 3, 5) и после отмывки водой (2, 4, 6).

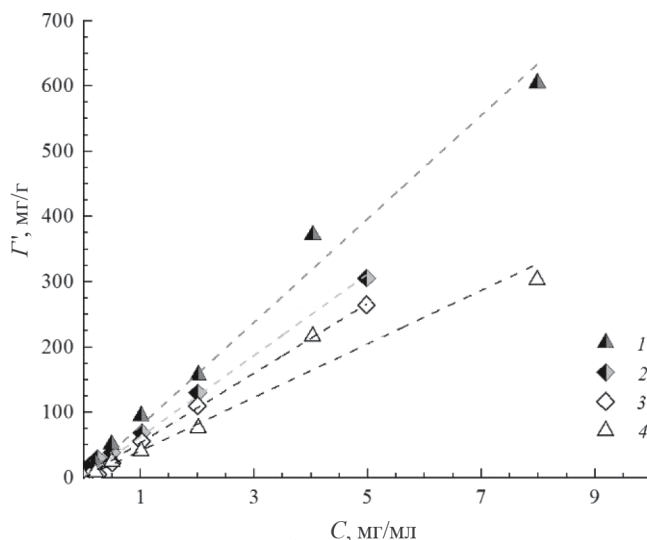


Рис. 2. Изотермы адсорбции хитозана 210 кДа на УНТ при pH 2 (1, 3) и pH 7 (2, 4); равновесная адсорбция (1, 2) и после отмывки водой (3, 4).

Таблица 1. Константа линейной зависимости количества адсорбированного вещества от начальной концентрации адсорбата в растворе

Адсорбент	Адсорбат	Константа в (1), мл/мг	
		Равновесие с адсорбатом	После отмывки
УНТ	Хитозан 50 кДа (pH 1.6)	98.1±3.1	91.5±1.4
УНТ	Хитозан 210 кДа (pH 2)	79.3±2.8	41.0±2.5
УНТ	Хитозан 210 кДа (pH 7)	62.4±1.4	53.3±0.6
УНТ	БСА (pH 7)	148.6±0.4	145.9±1.5
УНТ/хитозан 210 кДа	БСА (pH 7)	144.5±3.9	144.8±1.8
УНТ/БСА	Хитозан 50 кДа (pH 1.6)	—	81.5±2.5
УНТ/БСА	Хитозан 210 кДа (pH 2)	—	31.5±1.1

в растворе, которая прежде всего определяет, как будет протекать адсорбция.

На примере хитозана 210 кДа исследовали влияние pH раствора на адсорбцию. Увеличение pH приводило к тому, что равновесная адсорбция уменьшалась, а необратимая возрастала (рис. 2).

Изотермы адсорбции описали уравнением, аналогичным уравнению Генри:

$$\Gamma = K_{\Gamma}C, \quad (1)$$

где K_{Γ} — константа (мл/мг); C — концентрация биополимера в растворе (мг/мл). В табл. 1 приведены значения константы этого уравнения для всех сорбционных экспериментов.

В результате адсорбции хитозана повышалась стабильность УНТ в водном растворе за счет

увеличения электрокинетического потенциала, который измеряли для препаратов, отмывых от раствора модификатора, то есть содержащих прочно связанный хитозан. Данные представлены на рис. 3. Хотя адсорбция хитозана 50 кДа была выше, чем хитозана 210 кДа, изменение электрокинетического потенциала при увеличении концентрации хитозана в растворе происходило похожим образом, и при концентрации 8 мг/мл были получены близкие значения электрокинетического потенциала 36 ± 1 мВ для обоих препаратов.

Использование кислой среды для адсорбции хитозана связано с тем, что растворы получали растворением хитозана в соляной кислоте. Таким образом полимерные молекулы хитозана в растворе представляли собой поликатионы с хлорид-ионом в качестве противоиона. Известно, что взаимо-

действие между полисахаридами и УНТ протекает преимущественно по нековалентному механизму [12]. Одним из факторов, влияющих на связывания хитозана с УНТ, может быть присутствие в их составе других атомов кроме углерода или углерод-содержащих функциональных групп. Так как при очистке углеродных нанотрубок после синтеза проводят их обработку кислотами или кислородом при нагревании, на поверхности образуются кислород-содержащие функциональные группы, которые могут вносить свой вклад в электростатическое взаимодействие между УНТ с полисахаридом [13,14]. Так как равновесная адсорбция при кислом pH возрастала, а необратимая изменялась мало, можно сделать вывод, что карбоксильных групп в составе УНТ мало, и они не оказывают влияние на адсорбцию хитозана.

Согласно данным производителя в составе УНТ содержится фтор в количестве $7 \pm 2\%$ ат. Такие УНТ обычно имеют электронейтральную поверхность, что и было показано при измерении электрокинетического потенциала немодифицированных УНТ. Потенциально можно представить возможность взаимодействия аминогруппы хитозана с фтором по нуклеофильному механизму [15]. Однако в условиях адсорбционного эксперимента, проводимого при комнатной температуре, реализация такого механизма маловероятна. Вместе с тем необратимую адсорбцию хитозана на УНТ можно объяснить образованием множественных водородных связей между фтором и амино- и гидроксильными группами хитозана. Дополнительными факторами, объясняющими необратимую адсорбцию хитозана на УНТ, могут являться гидрофобные и π - π взаимодействия между алкильным фрагментом ацетильной группы полисахарида с sp^2 -гибридизованным углеродом в составе УНТ [16].

Для объяснения обнаруженных закономерностей адсорбции хитозана на УНТ будем исходить из того, что на поверхности углеродного материала достаточно мало карбоксильных групп, поэтому первоначально поверхность УНТ является незаряженной, особенно при $pH < 2$. Отсутствие электростатических взаимодействий с молекулами хитозана частично компенсируется диполь-дипольными и дисперсионными взаимодействиями, в том числе из-за присутствия фтора в составе УНТ. Благодаря фтору повышается также возможность образования водородных связей с гидроксильными и аминогруппами хитозана. Множественные водородные связи приводят к тому, что молекула прочно удерживается на поверхности, и такая адсорбция будет практически необратимой. Уменьшение средней молекулярной массы хитозана способствует более плотной упаковке молекул в адсорбционном слое, что и наблюдали в эксперименте.

В качестве модифицирующего агента использовали также БСА. Изотермы адсорбции БСА

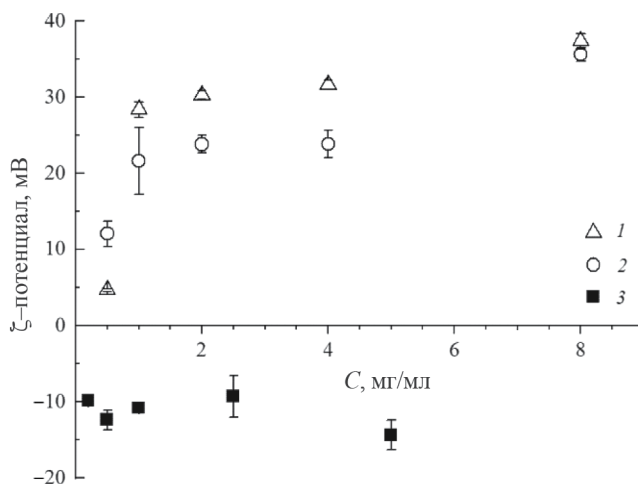


Рис. 3. Зависимости электрокинетического потенциала комплекса УНТ-модификатор: хитозан 210 кДа (1), хитозан 50 кДа (2), БСА (3); от концентрации полимера в насыщающем растворе.

представлены на рис. 1. Зависимость адсорбции белка от его концентрации в растворе оказалась близкой к линейной. Прочное связывание БСА с УНТ возможно за счет различных взаимодействий: электростатического, гидрофобного, образования водородных связей между фтором и амино- и гидроксильными группами аминокислотных остатков. Подтверждением возможных типов взаимодействий являются данные спектроскопии комбинационного рассеяния как исходных УНТ, так и их комплексов с БСА [17]. Известно, что при pH 7 заряд белка имеет отрицательное ($-18e$) значение [18]. В результате адсорбции БСА электрокинетический потенциал комплекса УНТ с БСА изменялся от -10 мВ до -18 мВ при увеличении концентрации белка в растворе от 0.2 до 5 мг/мл (рис. 3).

Модификация УНТ хитозаном и БСА приводила к получению устойчивых в растворе наночастиц за счет изменения электрокинетического потенциала. Были получены суспензии, которые были достаточно устойчивы в водной среде в отличие от немодифицированных УНТ. Для определения способности полученных комплексов менять свойства поверхности, на которую их можно нанести, провели измерение краевого угла смачивания стекол, на которые наносились исследуемые комплексы. Изображение стекол с нанесенными углеродными нанотрубками, нанотрубками, модифицированными хитозаном и БСА, показаны на рис. 4.

Краевой угол смачивания составил 73, 66 и 60° для нанотрубок, нанотрубок, модифицированных хитозаном, и нанотрубок, модифицированных альбумином, соответственно. Из полученных данных следует, что хитозан и альбумин увеличивают гидрофильность покрытия, причем альбумин

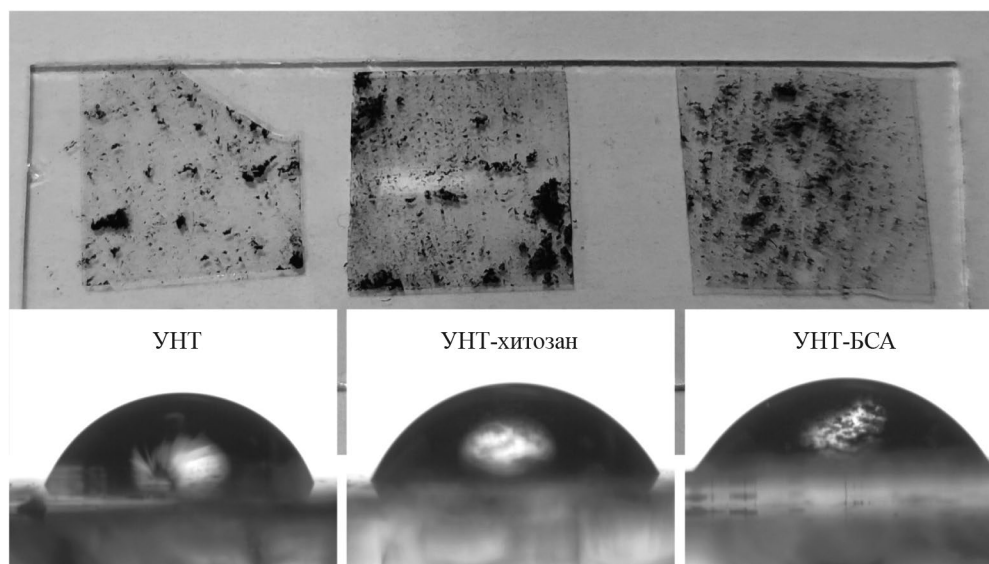


Рис. 4. Изображения стекол с нанесенными нанотрубками и капли воды на этой поверхности.

в большей степени. Результат измерения, конечно, зависит от качества покрытия стекла нанотрубками. Необходимо отметить, что трубки, модифицированные альбумином, хуже удерживались на поверхности стекла, что связано с отрицательным электрокинетическим потенциалом покрытия.

В данной работе сделали попытку определить, как изменятся свойства УНТ при последовательной модификации двумя биополимерами. Для этого проводили сначала адсорбцию хитозана при концентрации 4.0 мг/мл и после отмывки не связавшегося полисахарида добавляли растворы БСА с разной концентрацией. Аналогичный эксперимент провели с обратной последовательностью нанесения модификаторов: сначала адсорбировали БСА при концентрации раствора 2.5 мг/мл, затем наносили хитозаны 50 и 210 кДа.

Оказалось, что предварительная модификация УНТ хитозаном не влияет на количество БСА, входящего в состав адсорбционного комплекса (рис. 5). Однако модификация альбумином снижала электрокинетический потенциал комплекса даже при низких концентрациях альбумина. При увеличении концентрации белка до 2.5 г/л для УНТ, предварительно модифицированных хитозаном 210 кДа, электрокинетический потенциал изменялся от +32 до +3 мВ (рис. 6). Аналогичное изменение (от +24 до +7 мВ) было обнаружено и для УНТ, предварительно модифицированных хитозаном 50 кДа. Эффект оказался значительно больше наблюдавшегося для комплексов БСА-хитозан, которые образуются в растворе без участия УНТ [19]. Известно, что межмолекулярное взаимодействие между хитозаном и БСА обусловлено как

электростатическим взаимодействием, так и образованием водородных связей между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами аминокислот в составе альбумина [20]. Необходимо также учитывать возможное изменение вторичной структуры БСА [21]. Было показано, что при взаимодействии альбумина с поверхностью УНТ доля α -спиралей белка снижается по сравнению с его нативной структурой [22]. Совокупность этих причин, видимо, и приводит к тому, что предварительно нанесенный хитозан не влияет на связывание альбумина с поверхностью УНТ, но получаемое покрытие способствует более сильному снижению электрокинетического потенциала комплекса.

Результаты по адсорбции хитозана на предварительно модифицированных белком УНТ представлены на рис. 7. Наблюдался линейный рост количества связываемого с УНТ хитозана с увеличением его концентрации в растворе, причем коэффициент в уравнении (1) оказался меньше примерно на 10 мл/мг для обеих хитозанов по сравнению с адсорбцией на немодифицированных УНТ (табл. 1). Однако формирование покрытия из хитозана сильно влияло на электрокинетический потенциал комплекса (рис 6). Обнаружено, что при адсорбции хитозана на такой поверхности происходила нейтрализация заряда при концентрации хитозанов 2 г/л. Увеличение концентрации в растворе хитозана с молекулярной массой 210 кДа до 4 г/л приводило к увеличению электрокинетического потенциала до 20 ± 1 мВ и эта величина далее практически не менялась при возрастании концентрации до 8 г/л. Для хитозана с молекулярной массой 50 кДа увеличение

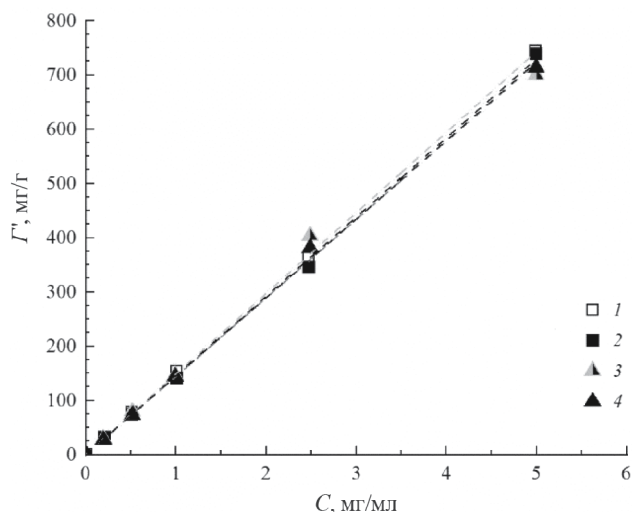


Рис. 5. Изотермы адсорбции БСА, pH 7 на УНТ: исходных (1, 2) и модифицированных хитозаном 210 кДа (3, 4); равновесная адсорбция (1, 3) и после отмывки водой (2, 4).

электрокинетического потенциала происходило медленнее с увеличением концентрации биополимера в растворе, но также достигало 20 ± 1 мВ при концентрации 8 г/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена адсорбционная модификация углеродных нанотрубок (УНТ) хитозаном и бычьим сывороточным альбумином (БСА), и определен состав образующихся комплексов. Установлено, что порядок последовательной модификации углеродных нанотрубок не влияет на состав комплекса, что может быть объяснено разными механизмами связывания биополимеров и отсутствием конкуренции за сайты связывания. Полученные комплексы обладают высокой седиментационной устойчивостью в водных средах. С увеличением концентрации модифицирующего белка до 2.5 мг/мл наблюдается снижение дзета-потенциала в комплексе УНТ-Хитозан. При увеличении концентрации модифицирующих хитозанов до 2 мг/мл наблюдается нейтрализация заряда в комплексе УНТ-БСА и обнаружен рост электрокинетического потенциала до 20 ± 1 мВ при повышении концентрации до 4 мг/мл и до 8 мг/мл для хитозана 210 кДа и 50 кДа соответственно. Рассмотрено влияние средней молекулярной массы и pH исходных растворов хитозана на формирование адсорбционных слоев прочно связанного с УНТ полимера. Согласно данным измерения краевого угла смачивания стеклов с нанесенным слоем модифицированных УНТ биополимерами БСА и хитозаном обнаружен рост гидрофильности таких покрытий.

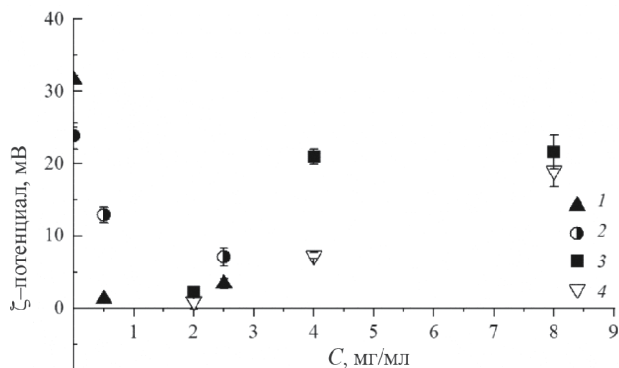


Рис. 6. Зависимости электрокинетического потенциала адсорбционных комплексов УНТ-полимер от концентрации раствора второго модификатора при проведении последовательной модификации двумя полимерами: хитозан 210 кДа–БСА (1), хитозан 50 кДа–БСА (2), БСА–хитозан 210 кДа (3), БСА–хитозан 50 кДа (4).

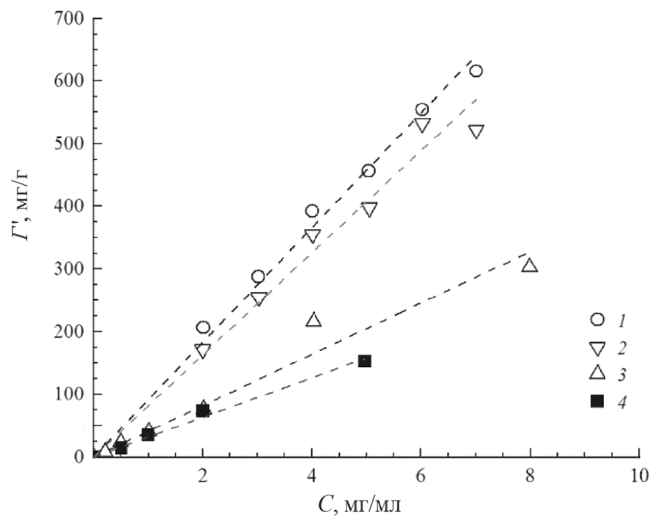


Рис. 7. Изотермы адсорбции хитозана 50 кДа, pH 1.6 (1, 2) и 210 кДа, pH 2 (3, 4) на УНТ: исходных (1, 3) и модифицированных БСА (2, 4) после отмывки водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K. // *Comptes Rendus Phys.* 2003. V. 4. № 9. P. 993.
2. Mishra V., Heath R.J. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 16. P. 8411.
3. Chen H., Yuan L., Song W. et al. // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. № 11. P. 1059.
4. Kiradzhyska D.D., Mantcheva R.D. // *Folia Med. (Plovdiv)*. 2019. V. 61. № 1. P. 34.

5. Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Кучина Ю.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. № 5. С. 77.
doi: 10.6060/ivkkt.20226505.6563
6. Nilsen-Nygaard J., Strand S. et al. // Polymers (Basel). 2015. V.7. № 3. P. 552.
doi:10.3390/polym7030552
7. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // Radiochim. Acta. 2012. V. 100. № 6. P. 401.
8. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 2. С. 158.
9. Czechowska-Biskup R. et al. // Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv. 2012. V. 2012. P. 5.
10. Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2014. V. 37. № 1. P. 127.
doi:10.1016/j.msec.2014.01.017
11. Chernysheva M.G., Badun G.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. V.286. № 3. P. 835.
12. Zhang X., Meng L., Lu Q. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 10. P. 3200.
doi:10.1021/nn9006362
13. Quemeneur F., Rinaudo M., Pépin-Donat B. // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 1. P. 396.
doi:10.1021/bm700943j
14. Hu H., Yu A., Kim E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V.109. № 23. P. 11520.
doi:10.1021/jp050781w
15. Хабашеску В.Н. // Успехи Химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 739.
16. Aryaei A., Jayatissa A.H., Jayasuriya A.C. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2014. V. 102. № 8. P. 2704.
doi:10.1002/jbm.a.34942
17. Gerasimenko A.Y., Ten G.N., Ryabkin D.I. et al. // Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier Ltd. 2020. V.227. P. 117682.
doi:10.1016/j.saa.2019.117682
18. Fologea D., Ledden B., David S. McNabb, et al. // Appl Phys Lett. 2007. V. 91. № 5. P. 053901.
doi: 10.1063/1.2767206
19. Li G., Huang J., Chen T. et al. // Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd. 2017. V.176. P. 75.
doi: 10.1016/j.carbpol.2017.08.068
20. Rashad M.M., El-Kemary N.M., Amer S. et al. // Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V. 2021. V.253. P. 119582.
doi:10.1016/j.saa.2021.119582
21. He N., Wang R., He Y. et al. // Sci. China Chem. 2012. V.55. № 9. P.1788.
doi: 10.1007/s11426-012-4604-z
22. Du P., Zhao J., Mashayekhi H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V.118. № 38. P. 22249–22257.
doi: 10.1021/jp5044943