

СТАБИЛЬНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ α -ХИТИНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПО-ОКИСЛЕНИЯ

© 2019 г. А. П. Истомина^{а,с,*}, О. И. Богданова^{а,б},
Д. Р. Стрельцов^{а,б}, С. Н. Чвалун^{а,б}

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. ак. Курчатова, 1, Россия

^б Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^с Российский технологический университет. Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

*e-mail: lina.aspirant@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 25.04.2019 г.

Изучена стабильность водных суспензий нанокристаллов α -хитина при различных условиях хранения. Суспензии получены методом ТЕМПО-окисления, при котором за счет модификации поверхностных частиц гидроксильных групп C_6 образуются отрицательно заряженные карбоксильные группы, стабилизирующие суспензии хитина в щелочной водной среде. Для исследования изменений, происходящих с нанокристаллами α -хитина, приготовлены две серии образцов суспензий: содержащая азид натрия в качестве биоцида и контрольная без него. Изменения в суспензии образцов, содержащихся при комнатной температуре и $+4^\circ\text{C}$ в течение 16 недель, контролировали методами ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и динамического светорассеяния. Показано, что при хранении размеры индивидуальных нанокристаллов не меняются. При этом на кривых динамического светорассеяния появляется дополнительный пик с малым гидродинамическим радиусом, который, по-видимому, связан с цепочками полиуроновых кислот, растворенных с поверхности нанокристаллов. В ходе эксперимента выявлено, что добавление азидата натрия в количестве, достаточном для предотвращения развития в образце микроорганизмов, снижает стабильность суспензии.

DOI: 10.1134/S2308112019050080

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекают высокодисперсные наполнители с высоким характеристическим отношением, такие как слоистые алюмосиликаты, углеродные нанотрубки и структурные полисахариды. Их используют для улучшения механических свойств синтетических полимерных материалов [1–6]. Преимуществами целлюлозы и хитина являются их биоразлагаемость, биосовместимость, распространенность и большое количество функциональных групп на поверхности, доступных для химической модификации [6, 7]. Кроме того, из-за высокого модуля упругости (100–200 ГПа) и большой площади поверхности наночастиц данных полисахаридов выражение усиливающего эффекта возможно при небольших степенях наполнения [5]. Однако при использовании наполнителя на основе полисахаридов ученые сталкиваются с рядом проблем. Наночастицы целлюло-

зы и хитина необратимо агрегируют при сушке [8, 9]. Они растворимы лишь в ограниченном наборе растворителей, а их гидрофильность препятствует диспергированию в полимерных матрицах, нерастворимых или не диспергируемых в воде [10, 11]. Также трудно выделить наночастицы этих полисахаридов с сохранением их природной морфологии и высокого характеристического отношения (отношение длины к диаметру) [12].

Одним из способов получения нанокристаллов и наночастиц целлюлозы и хитина с одновременной поверхностной модификацией является ТЕМПО-окисление [13, 14]. Выделение наночастиц осуществляют в две стадии: на первой происходит окисление гидроксиметильной группы C_6 полисахарида на поверхности нанокристаллов или наночастиц с помощью ТЕМПО/NaBr/NaClO или ТЕМПО/NaClO/NaClO₂; на втором этапе полисахарид диспергируют в щелочной среде воздействием ультразвука [15–18]. На первой ста-

дии гидроксильная группа C_6 селективно окисляется сначала до карбонильной, которая затем может превратиться в карбоксильную, а все вторичные гидроксильные группы не участвуют в реакции [19]. Так как после окисления сохраняется некоторое количество карбонильных групп, то, чтобы избежать полуацетальных сшивок, перед ультразвуковой обработкой часто присутствует дополнительная стадия восстановления карбонильных групп обратно до гидроксильных [20] или их дальнейшего окисления в карбоксильные [21, 22]. Наличие карбоксильных групп придает поверхности частиц в щелочной среде отрицательный заряд, что облегчает диспергирование и улучшает стабильность суспензий. Этот метод позволяет получать хорошо диспергированные, прозрачные суспензии наночастиц [21–23] с узким распределением и малым поперечным размером (< 10 нм), при этом не происходит частичного деацетилирования хитина и наблюдается малое количество агрегатов частиц полисахаридов. Следует заметить, что важнейшим параметром процесса ТЕМПО-окисления считается концентрация окислителя – гипохлорита натрия, которая влияет как на длину выделяемых индивидуальных частиц, так и на количество альдегидных и карбоксильных групп [24, 25].

α -Хитин – наиболее распространенная модификация хитина. При этом промышленным сырьем для его получения могут служить отходы производства рыбной отрасли (панцири ракообразных), что исключает затраты на разведение и выращивание. В связи с этим, α -хитин относится к перспективным наполнителям для композиционных материалов с точки зрения рационального природопользования. При работе с водными суспензиями биоразлагаемых наполнителей важно контролировать их стабильность, так как бактериальная и(или) грибковая контаминация может влиять на их химическую структуру и дисперсное состояние частиц [26, 27].

Цель настоящей работы – изучение влияния условий хранения на стабильность водных суспензий нанокристаллов α -хитина, что является практически значимым этапом при создании материалов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования готовили две серии образцов суспензий нанокристаллов: с добавлением азид натрия и без него. Использовали коммерчески доступный хитин без дополнительной очистки, выделенный из креветок (“Sigma Aldrich” 6877), NaBr, ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), $NaBH_4$, NaOH, NaN_3 , 10% водный раствор NaClO (“Sigma Aldrich”) и 95% этанол квалификации ч. без дополнительной очистки.

Во всех экспериментах применяли деионизованную воду (“Milli-Q Integral 3”). В процессе работы суспензии выдерживали при двух разных температурах (комнатной и $4^\circ C$), применяли методы ИК-спектроскопии, АСМ и динамического светорассеяния.

Методика ТЕМПО-окисления

ТЕМПО-окисление осуществляли по ранее описанной методике, как для α -хитина и целлюлозы [22, 23, 29]. Выбрали систему ТЕМПО/NaBr/NaClO, так как она позволяет провести окисление за более короткое время, по сравнению с ТЕМПО/NaClO/NaClO₂ [18, 19]. При этом основным варьируемым параметром является концентрация окислителя гипохлорита натрия. В данной работе ТЕМПО-окисление проводили при его минимальном количестве, достаточном для полного диспергирования частиц хитина при ультразвуковой обработке.

Хитин (2 г) помещали в стакан с водой (200 мл) и перемешивали в течение одного часа, затем добавляли NaBr (0.2 г, 2.0 ммоль) и ТЕМПО (0.032 г, 0.2 ммоль). Реакция ТЕМПО-окисления начиналась при введении NaClO (10.43 мл, 10.0 ммоль на грамм хитина). pH смеси контролировали на отметке 10.0 ± 0.1 добавлением 0.5 моль/л NaOH. В течение всей реакции поддерживали комнатную температуру смеси. Для определения pH использовали pH-метр “Mettler Toledo” (pH-электрод “InLab Expert Pro”). Окончание реакции окисления определяли по стабилизации значений pH в течение 5 мин. Далее для полного удаления окислителя к смеси добавляли 10 мл этанола 95%, а для восстановления альдегидных и кетогрупп – $NaBH_4$ (0.1 г), после чего оставляли реакционную смесь перемешиваться в течение одного часа. Затем хитин очищали от реагентов и продуктов реакции 15-кратным центрифугированием (13800 об/мин, 20440 g, 15 мин), декантированием и ресуспендированием в воде. Степень разбавления при данной процедуре составляла 10^{12} , что сравнимо с очисткой, достигаемой методом диализа. После этого pH суспензии доводили до 8 добавлением раствора NaOH и подвергали ультразвуковой обработке в течение двух минут (“UP-400S Hielscher”). Концентрацию нанокристаллов в готовой суспензии определяли гравиметрически: после лиофилизации 1 мл суспензии она составила 7.6 мг/мл.

Суспензию помещали в четыре пробирки, в две из которых добавили 0.03 моль/л NaN_3 (0.2 мас. %) для предотвращения бактериальной контаминации. После этого в течение всего эксперимента две пробирки суспензий нанокристаллов с азидом натрия (4C + NaN_3) и без него (4C) хранили в холодильнике, а другие две – с азидом

натрия (RT + NaN_3) и без него (RT) – при комнатной температуре.

Методы исследования

Концентрацию карбоксильных групп, полученных при окислении, определяли методом кондуктометрического титрования [30]. Лиофилизованную суспензию хитина (0.2 г) растворяли в воде (60 мл) и, доведя pH суспензии до показателя 9 с помощью 0.5 моль/л NaOH, оставляли перемешиваться в течение 30 мин при 200 об/мин. Затем, добавляя 0.1 моль/л HCl, понижали pH до 2.5–3.0 и титровали 0.05 моль/л NaOH со скоростью 0.1 мл/мин.

Гидродинамический диаметр D_h и электрокинетический потенциал ζ -потенциал водной суспензии α -хитина находили с помощью анализатора “Malvern Zetasizer Nano ZSP”. Измерения проводили в термостатируемой ячейке при 25°C и pH 8, концентрация частиц в суспензии составляла 0.08 мг/мл. Перед измерением суспензию нанокристаллов встряхивали вручную, ультразвуковую обработку не вели. ζ -Потенциал суспензии определяли по результатам шести последовательных измерений. Анализ полученных результатов выполняли с использованием программного обеспечения “Malvern Zetasizer Nano ZSP”.

Исследование химической структуры суспензий эксфолированного хитина проводили на спектрометре “Thermo Nicolet iS-5” с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD-5 с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне 500–4000 см^{-1} . Порошки для исследования получали лиофилизацией суспензий.

Исследование морфологии диспергированного хитина методом АСМ осуществляли на микроскопе “Bruker MultiMode 8” с контроллером “Nanoscope V” в полуконтактном режиме. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы RTESP-300 (“Bruker-Nano Inc.”, США) с номинальной резонансной частотой ~300 кГц, силовой константой ~40 Н/м и радиусом кривизны иглы ~8 нм. Для приготовления образцов суспензию хитина разбавляли водой в 40 раз, 8 мкл полученной суспензии наносили на свежий скол слюды, затем образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре. Анализ АСМ-изображений выполняли с помощью программы “Gwiddion”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомно-силовая микроскопия

ТЕМПО-окисление хитина позволяет получать стержнеподобные нанокристаллы длиной 150 ± 70 нм и диаметром 4.3 ± 1.0 нм (рис. 1а). На рис. 1б, 1в представлены типичные АСМ-изобра-

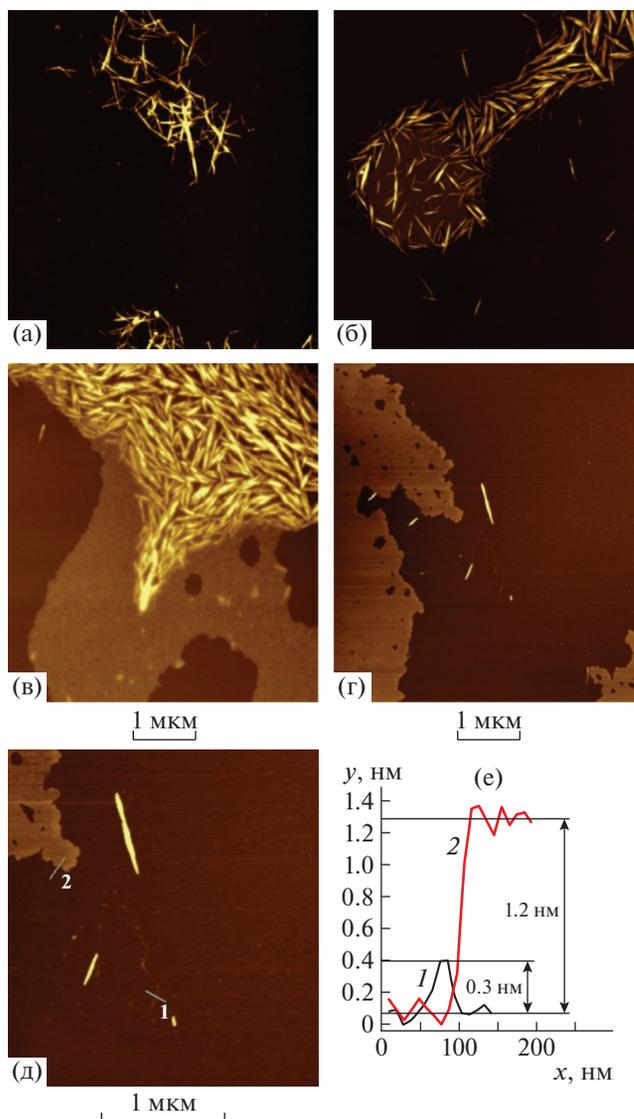


Рис. 1. Типичные АСМ-изображения суспензий нанокристаллов α -хитина, высушенных на слюде: а – непосредственно после очистки; б – образец 4С после 6 недель хранения; в – образец 4С после 16 недель хранения; г – супернатант образца 4С + NaN_3 после 12 недель хранения и центрифугирования при 50000 г; д – увеличенное изображение образца, представленного на рис. 1г; е – профили сечения 1 и 2, обозначенные на рис. 1д.

жения образцов после 6 и 16 недель хранения при температуре +4°C. Кроме индивидуальных частиц на изображениях виден тонкий слой, который формируется на подложке с течением времени во всех образцах. Чтобы охарактеризовать этот слой, дисперсия была отцентрифугирована при 50 000 г, а супернатант нанесен на свежий скол слюды (рис. 1г, 1д). Видно, что на подложке образуется слой толщиной 1.2 нм (профиль 2), также на изображениях различимы отдельные полимерные цепи, высота которых составляет 0.3 нм (про-

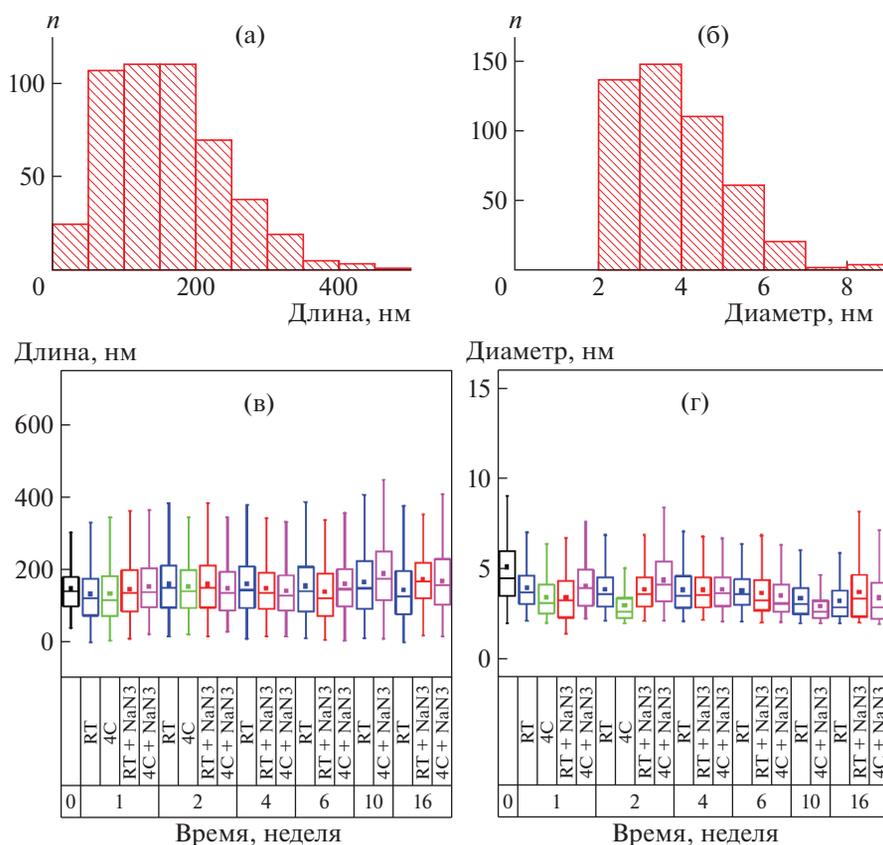


Рис. 2. Гистограммы распределения по длине (а) и диаметру (б) нанокристаллов α -хитина для образца RT + NaN₃ после 2 недель хранения, диаграммы размаха длины (в) и диаметра (г) нанокристаллов α -хитина от срока и условий хранения; n – количество частиц.

филь 1). (Рисунки в цветном изображении представлены в электронной версии журнала.)

На основании АСМ-изображений построены распределения по длине и диаметру нанокристаллов хитина при всех сроках хранения. Распределение частиц по длине создавали, усредняя 150–300 значений. Для построения распределения нанокристаллов по диаметру использовали 300 значений их высоты. Типичное распределение по размерам нанокристаллов и его изменение по мере хранения представлены на рис. 2. Видно, что распределение по длине ассиметрично и достаточно широко, большая часть частиц лежит в диапазоне 50–200 нм. Та же картина наблюдается и для диаметра частиц, при этом стоит отметить, что практически не встречается частиц, диаметр которых был бы менее 2 нм, что, вероятно, определяется минимальным размером кристаллита хитина [30, 31]. Изменение распределения длины и диаметра нанокристаллов представлено в виде диаграмм размаха на рис. 2в и 2г соответственно. В течение всего срока хранения геометрические размеры частиц хитина меняются незначительно (уширение размеров нанокристаллов в пределах статистической погрешности).

Следует заметить, что на АСМ-изображениях можно видеть агрегаты частиц, но поскольку образцы были высушены, нельзя однозначно ответить, сформировались ли данные агрегаты на подложке или существовали в суспензии. Поэтому суспензии были исследованы методом динамического светорассеяния.

Динамическое светорассеяние

Методом динамического светорассеяния был определен гидродинамический диаметр D_h нанокристаллов хитина, который коррелирует с длиной стержнеподобного кристалла [32]. На рис. 3 представлены распределения частиц по D_h при разных сроках хранения образцов. Заметно, что при исследуемых условиях хранения распределение частиц по D_h становится шире, и максимум смещается в сторону больших значений. Видно, что это смещение вправо сильнее у образцов, содержащих азид натрия. Также стоит отметить появление максимума с малым D_h (30–50 нм) у образцов RT, RT + NaN₃ и 4C + NaN₃, причем у первого образца небольшой пик наблюдается только на 14 неделе хранения, в то время как у образцов с

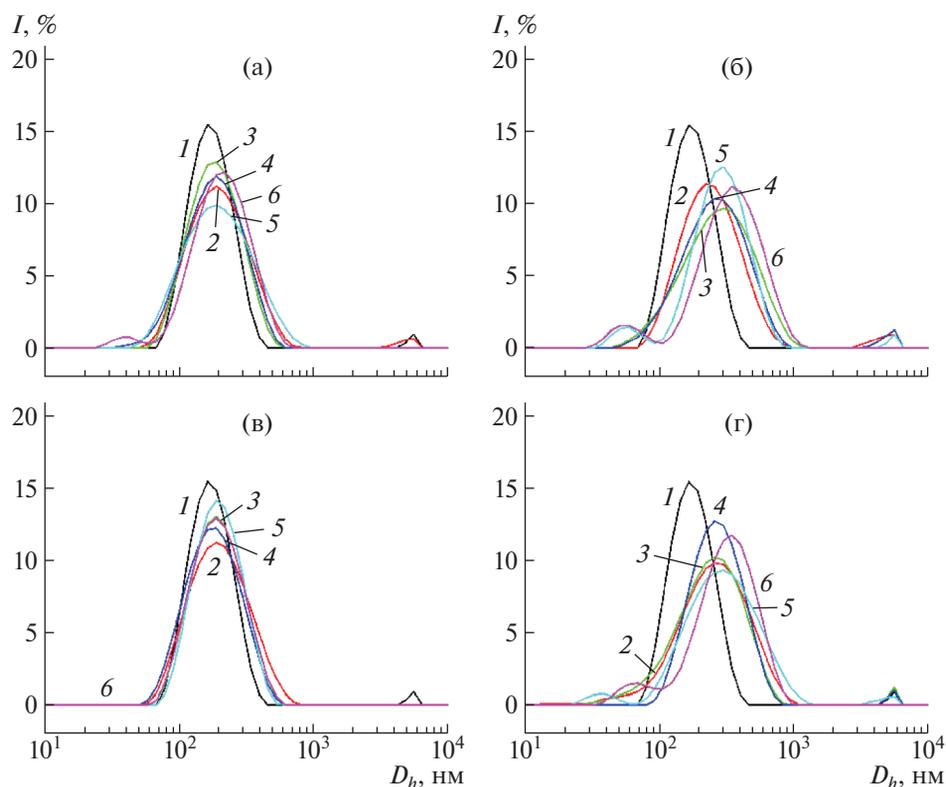


Рис. 3. Распределение гидродинамического диаметра частиц образцов RT (а), RT + NaN_3 (б), 4С (в) и 4С + NaN_3 (г) по размерам при сроках хранения 0 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 10 (5) и 14 недель (6), где 0 – ТЕМПО-окисленный образец сразу после очистки.

антисептиком, он проявляется уже на 10 неделе хранения и более ярко выражен (рис. 4). У образца 4С данный максимум отсутствует, несмотря на наличие слоя на АСМ-изображениях, что свидетельствует, видимо, о малом количестве данной фракции.

На рис. 4 показана зависимость положения основного максимума в зависимости от срока хранения. Заметно, что D_h образцов без добавления антисептика практически не меняется со временем и равен 190 ± 20 нм, что немного выше, чем у исходного образца сразу после очистки (170 ± 15 нм). У образцов, содержащих азид натрия, D_h имеет большие значения и увеличивается по мере хранения. Так, для образца RT + NaN_3 на первой неделе хранения D_h равен 250 ± 30 нм, на 14 неделе – 300 ± 30 нм. Кроме того, в некоторых образцах присутствует максимум при большом D_h , что подразумевает наличие агрегатов, количество которых в суспензиях ничтожно мало, так как интенсивность рассеяния крупными частицами на несколько порядков выше, чем рассеяние мелкими частицами.

Таким образом, исследования суспензий нанокристаллов α -хитина методом динамического светорассеяния показали, что в суспензиях, кото-

рые хранятся без дополнительных добавок, размер частиц остается практически неизменным, что косвенно подтверждает их наибольшую стабильность. Добавление азид натрия в концентрации, необходимой для предотвращения контаминации, ухудшает стабильность дисперсии. По-видимому, при наличии электролита в суспензии уменьшается толщина двойного электрического слоя частиц. Таким образом, увеличение ионной силы раствора приводит к заметной агломерации нанокристаллов [33, 34] и, соответственно, увеличению D_h . При этом в образцах 4С максимум с малым D_h отсутствует в отличие от суспензий RT. В случае приготовления суспензий для дальнейшего наполнения композитов хранение дисперсий в холодильнике представляется предпочтительным.

Также методом динамического светорассеяния был исследован супернатант, отделенный центрифугированием от суспензии на 10 неделе хранения (рис. 5). Видно, что для всех образцов, кроме 4С SN, после центрифугирования характерен рост фракции с малыми размерами. Однако судя по основному пику, в супернатанте присутствует заметная доля нанокристаллов хитина, которые не удается отделить центрифугированием.

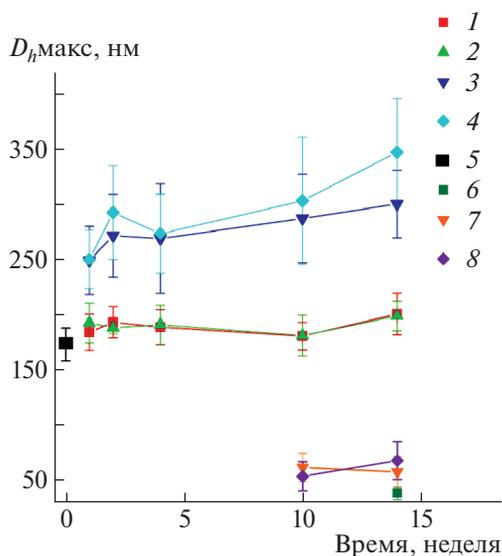


Рис. 4. Зависимость гидродинамического диаметра частиц в суспензии образцов RT (1), 4C (2), RT + NaN₃ (3), 4C + NaN₃ (4), исходный (5), RT первый пик (6), RT + NaN₃ первый пик (7) и 4C + NaN₃ (8) от времени хранения.

В течение срока хранения также был измерен ζ -потенциал частиц (рис. 6). Видно, что значение ζ -потенциала для исходного образца составляет примерно -40 мВ. Данное значение несколько ниже, чем ζ -потенциал ТЕМПО-окисленных нанокристаллов β -хитина, выделенных из морского донного червя (-60 мВ) [22], α -хитина из краба (-60 мВ) [35]. Однако в литературе описана также суспензия нанокристаллов α -хитина со схожими размерами и морфологией, полученных из

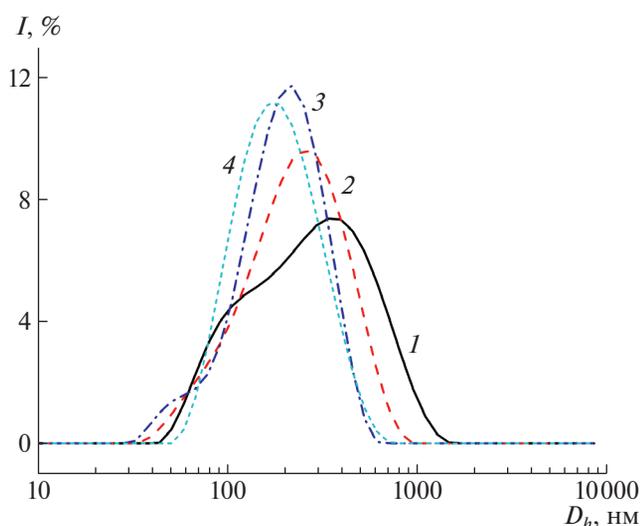


Рис. 5. Распределение гидродинамического диаметра частиц образцов 4C+NaN₃ SN (1), RT + NaN₃ SN (2), RT SN (3) и 4C SN (4) по размерам в супернатанте.

морского краба, ζ -потенциал которой составил -43 мВ [36]. ζ -Потенциал исследуемых нанокристаллов практически не меняется в процессе хранения.

Исследование химической структуры методами ИК-спектроскопии и кондуктометрического титрования

Химическая структура хитина при ТЕМПО-окислении претерпевает небольшие изменения в течение хранения, это видно на представленных ИК-спектрах исходного хитина и хитина после ТЕМПО-окисления и очистки (рис. 7). Во-первых, изменяется степень ацетилирования, вычисленная из соотношения интенсивностей полос поглощения деформационных колебаний амида II $\delta_{\text{NH-II}}$ (1560 см^{-1}) и валентных колебаний C—O ν_{CO} (1030 см^{-1}) [37]: для исходного хитина она составила 90%, для окисленного хитина — 100%. Кроме того, на ИК-спектре нанокристаллов хитина, подвергнутых ТЕМПО-окислению, присутствует небольшое плечо в области $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$ (вставка на рис. 7), характерное для карбоксильных групп [21, 22]. В работе [36] при схожей морфологии нанокристаллов на ИК-спектре наблюдалась более заметная полоса поглощения $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$, однако и содержание карбоксильных групп было выше — 0.7 ммоль/г. Причина подобных отличий при схожем значении поверхностного потенциала требует более тщательного изучения, возможно, она связана с различиями в степени ацетилирования хитина и(или) с процедурой очистки на-

ζ -потенциал

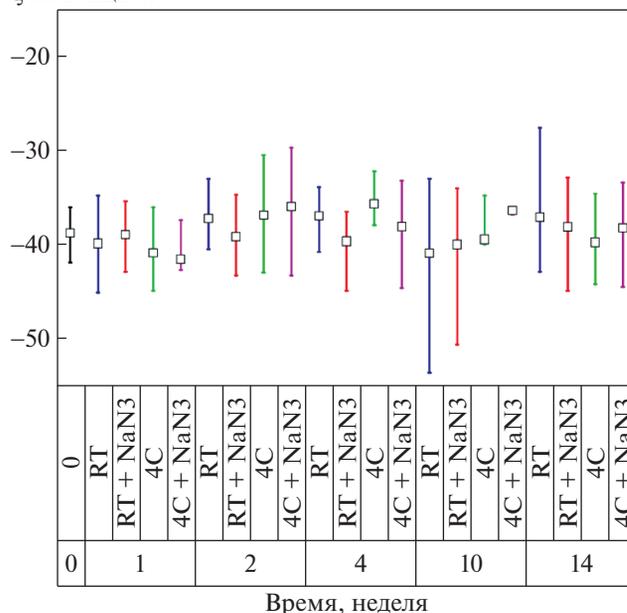


Рис. 6. Зависимость ζ -потенциала нанокристаллов α -хитина в суспензии от времени и условий хранения.

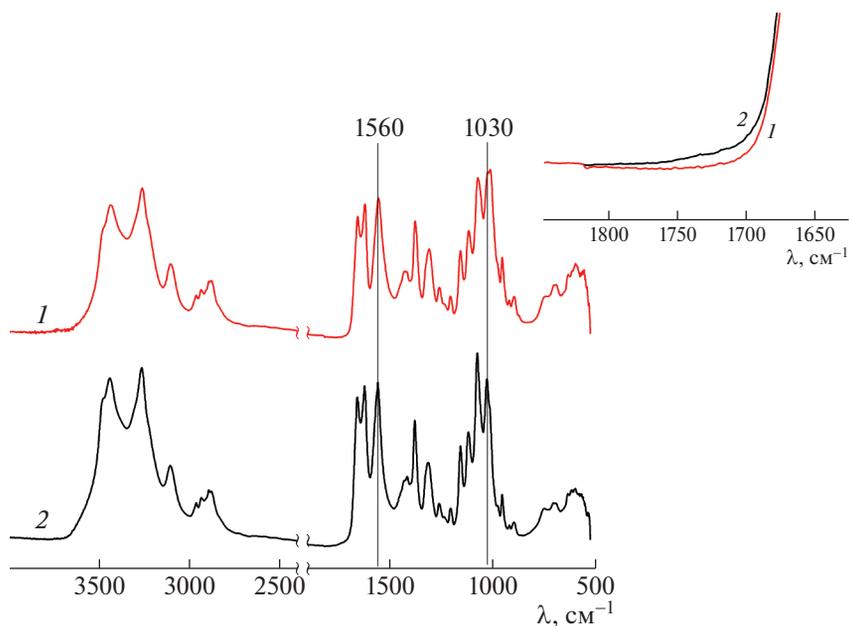


Рис. 7. ИК-спектры исходного α -хитина (1), а также после ТЕМПО-окисления и очистки (2).

нокристаллов от полиуроновых кислот, богатых карбоксильными группами, которые образуются в процессе реакции.

По результатам кондуктометрического титрования, содержание карбоксильных групп в образце ТЕМПО-окисленного хитина составило 0.55 ммоль/г. Типичная кривая титрования представлена на рис. 8. Кривая характерна для смеси слабой и сильной кислот: первый излом показывает объем NaOH (V_1), израсходованный на реакцию с HCl, второй – общий объем щелочи (V_2), использованный на титрование смеси кислот.

Химическую природу примеси, слой которой заметен на АСМ-изображениях, исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 9 представлены ИК-спектры исходного хитина и высушенных супернатантов исследуемых образцов. Видно, что большинство полос поглощения для образцов супернатантов характерно для хитина. На спектрах образцов, в которые был добавлен антисептик, присутствуют три дополнительные полосы, соответствующие азиду натрия (3392, 2106 и 638 cm^{-1}), а также полоса 2043 cm^{-1} , вероятно, относящаяся к комплексам азида натрия. Таким образом, фракция, формирующаяся при хранении суспензии нанокристаллов ТЕМПО-окисленного хитина, имеет схожую с хитином химическую структуру.

Известно, что при ТЕМПО-окислении полисахаридов образуются водорастворимые полиуроновые кислоты (целлоуроновые и хитоуроновые), так как появление большого количества карбоксильных групп способствует растворению

полимерных цепей в воде [22, 38, 39]. Так, в работе [39] были получены чередующиеся целлоуроновые кислоты путем растворения в 20% NaOH и переосаждения ТЕМПО-окисленных кристаллов целлюлозы, причем полисахаридные цепи с поверхности нанокристаллов впоследствии растворились в воде. Исходя из имеющихся литературных данных и результатов проведенных экспериментов, наиболее вероятной причиной

Электропроводность, мкСм/см

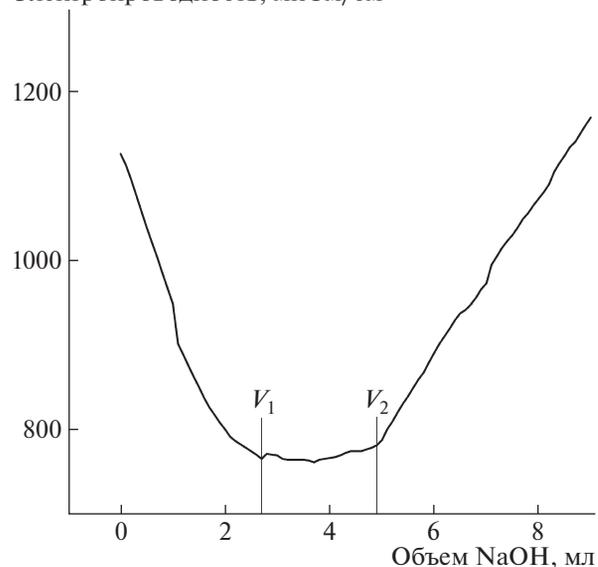


Рис. 8. Кривая кондуктометрического титрования ТЕМПО-окисленного хитина.

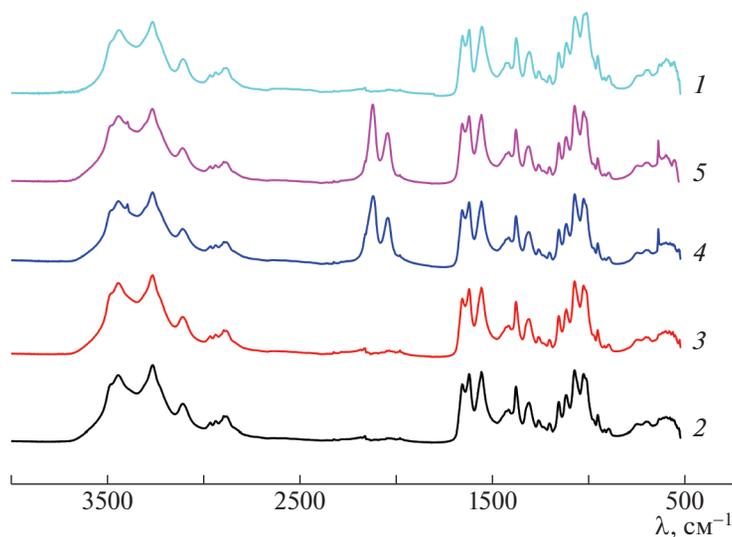


Рис. 9. ИК-спектры исходного (1) и высушенного 11-Т 10w RT SN (2), 11-Т 10w 4С SN (3), 11-Т 10w RT + NaN_3 SN (4) и 11-Т 10w 4С+ NaN_3 SN (5) супернатанта после центрифугирования при 50 000 g суспензии нанокристаллов α -хитина.

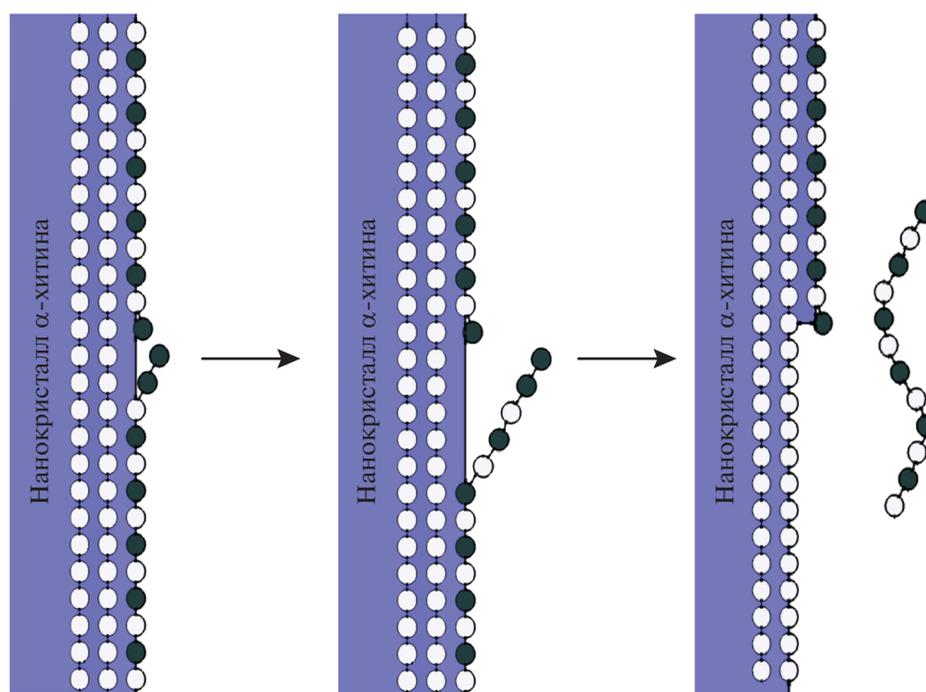


Рис. 10. Схема “отшелушивания” полиуроновых кислот от нанокристаллов α -хитина; темными кружками обозначены мономерные звенья с окисленными карбоксильными группами.

образования низкомолекулярной фракции при хранении суспензий хитина является формирование полиуроновых кислот, которые постепенно растворяются (“отшелушиваются”) с поверхности ТЕМПО-окисленных нанокристаллов α -хитина (рис. 10). В начале эксперимента ни АСМ, ни данные динамического светорассеяния не указывают на наличие примеси, что свидетельствует

о качественной отмывке нанокристаллов от растворимых полиуроновых кислот. По мере хранения образцов при всех исследуемых условиях на АСМ-изображениях появляется тонкий слой, который, как было показано методом ИК-спектроскопии, имеет схожую с хитином химическую структуру, также на образцах иногда наблюдаются отдельные полимерные цепи. Это подтвержде-

но и данными динамического светорассеяния супернатанта, где видна отдельная полимерная фракция с меньшими размерами, чем нанокристаллы хитина.

Литературные данные позволяют оценить контурную длину полиуроновых кислот. Поскольку длина мономерного звена хитина вдоль направления цепи составляет 0.52 нм [40], а степень полимеризации полиуроновых кислот после ТЕМПО-окисления может достигать 100–290 [38], то контурная длина молекулы полиуроновой кислоты лежит в пределах 50–150 нм соответственно. Можно предположить, что появляющийся при хранении образцов максимум D_h при 30–50 нм отражает присутствие в системе отдельных молекул полиуроновых кислот, которые на подложке формируют слой или видны как отдельные цепи (см. рис. 1д). Однако контурная длина полимерной молекулы, показанной на рис. 1д, составляет ~1 мкм, что значительно больше оценок, приведенных исходя из литературных данных. Причем, кривые распределения D_h по размерам очевидно демонстрируют, что большее количество растворенных в воде полисахаридов наблюдается при хранении суспензии в присутствии азидата натрия. Помимо того, что азид натрия предотвращает бактериальную и(или) грибковую контаминацию образца, он также является электролитом, добавление которого увеличивает ионную силу раствора. В свою очередь, возрастание ионной силы растворителя может способствовать ускорению процесса растворения полимера, что, например, было показано на ацетофталате целлюлозы, которая также является полиэлектролитом с привитыми карбоксильными группами вдоль цепи. Причиной этого может быть увеличение степени диссоциации карбоксильной группы в присутствии однозарядных катионов, таких как Na^+ и K^+ [41].

Тем не менее ζ -потенциал во всех суспензиях остается постоянным на протяжении всего эксперимента, хотя при растворении полимерных цепей, содержащих карбоксильные группы, он должен уменьшаться. По-видимому, “отшелушивание” полимерных цепей компенсируется частичной агрегацией нанокристаллов, которая поддерживает постоянной поверхностную плотность заряда частиц суспензии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование стабильности водной суспензии нанокристаллов α -хитина, полученной методом ТЕМПО-окисления, показало, что наиболее стабильными суспензиями остаются при хранении при пониженных значениях температуры, без добавления азидата натрия в качестве антисептика. В течение 16 недель нанокристаллы

в суспензии сохраняют свои исходные геометрические размеры, а при хранении без добавления азидата натрия агрегация нанокристаллов незначительна. Однако при всех исследуемых способах хранения наблюдалось образование полимерной фракции, по-видимому, состоящей из отдельных цепей полиуроновых кислот. Данная примесь образуется, вероятно, при постепенном растворении некоторого количества окисленных цепей хитина с поверхности нанокристаллов при их длительном хранении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 17-73-10324), использовано оборудование ресурсных центров Научно-исследовательского центра “Курчатовский институт”.

Авторы выражают благодарность С.Н. Малахову за проведение исследований методом ИК-спектроскопии и А.И. Кулебякиной за конструктивную критику при обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liew K.M., Lei Z.X., Zhang L.W. // *Comp. Struct.* 2014. V. 120. P. 90.
2. Okada A., Usuki A. // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. V. 291. № 12. P. 1449.
3. Zabihi O., Ahmadi M., Nikafshar S., Preyeswary K.C., Naebe M. // *Composites. B.* 2017. V. 135. P. 1.
4. Mariano M., El Kissi N., Dufresne A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2014. V. 52. № 12. P. 791.
5. Lin N., Huang J., Dufresne A. // *Nanoscale.* 2012. V. 4. № 11. P. 3274.
6. Wan A.C.A., Tai B.C.U. // *Biotechnol. Adv.* 2013. V. 31. № 8. P. 1776.
7. Missoum K., Belgacem M.N., Bras J. // *Materials (Basel).* 2013. V. 6. № 5. P. 1745.
8. Spence K.L., Venditti R.A., Habibi Y., Rojas O.J., Pawlak J.J. // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 15. P. 5961.
9. Bogdanova O.I., Polyakov D.K., Streltsov D.R., Bakirov A.V., Blackwell J., Chvalun S.N. // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 137. P. 678.
10. Dufresne A. // *Curr. Opin. Colloid. Int. Sci.* 2017. V. 29. P. 1.
11. Habibi Y., Lucia L., Rojas O. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 3479.
12. Bogdanova O.I., Chvalun S.N. // *Polymer Science A.* 2016. V. 58. № 5. P. 629.
13. Isogai A. // *J. Jap. Pet. Inst.* 2015. V. 58. № 6. P. 365.
14. Mincea M., Negrulescu A., Ostafe V. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. V. 30. № 3. P. 225.
15. Yamaguchi Y., Nge T.T., Takemura A., Hori N., Ono H. // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. P. 1941.
16. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma C.P. // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 641.
17. Yui T., Taki N., Sugiyama J., Hayashi S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2007. V. 40. P. 336.

18. *Paillet M., Dufresne A.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 6527.
19. *Noishiki Y., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S.* // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. P. 2362.
20. *Jiang B., Drouet E., Milas M., Rinaudo M.* // *Carbohydr. Res.* 2000. V. 327. P. 455.
21. *Fan Y., Saito T., Isogai A.* // *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 77. № 4. P. 832.
22. *Fan Y., Saito T., Isogai A.* // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. № 7. P. 1919.
23. *Saito T., Hirota M., Tamura N., Kimura S., Fukuzumi H., Heux L., Isogai A.* // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. № 7. P. 1992.
24. *Saito T., Isogai A.* // *Coll. Surf. A*. 2006. V. 289. P. 219.
25. *Polysaccharide-Based Nanocrystals: Chemistry and Applications* / Ed. by J. Huang, P.R. Chang, N. Lin. Dufresne: Wiley, 2015.
26. *Beier S., Bertilsson S.* // *Front. Microbiol.* 2013. V. 4. P. 1.
27. *Hartl L., Zach S., Seidl-Seiboth V.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2012. V. 93. P. 533.
28. *Saito T., Kimura S., Nishiyama Y., Isogai A.* // *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. № 8. P. 2485.
29. *Habibi Y., Chanzy H., Vignon M.R.* // *Cellulose*. 2006. V. 13. P. 679.
30. *Neville A.C., Parry D.A., Woodhead-Galloway J.* // *J. Cell Sci.* 1976. V. 21. № 1. P. 73.
31. *Sriupayo J., Supaphol P., Blackwell J., Rujiravanit R.* // *Carbohydr. Polym.* 2005. V. 62. P. 130.
32. *Boluk Y., Danumah C.* // *J. Nanoparticle Res.* 2014. V. 16. P. 2174.
33. *Orts W.J., Godbout L., Marchessault R.H., Revol J.-F.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5717.
34. *Dong X.M., Kimura T., Revol J.-F., Gray D.G.* // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 8. P. 2076.
35. *Fan Y., Fukuzumi H., Saito T., Isogai A.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2012. V. 50. № 1. P. 69.
36. *Zhang Y., Jiang J., Liu L., Zheng K., Yu S., Fan Y.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 226.
37. *Shigemasa Y., Matsuura H., Sashiwa H., Saimoto H.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 1996. V. 18. № 3. P. 237.
38. *Isogai A., Kato Y.* // *Cellulose*. 1998. V. 5. P. 153.
39. *Hirota M., Furihata K., Saito T., Kawada T., Isogai A.* // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 42. P. 7670.
40. *Павлов Г.М., Селюнин С.Г.* // *Высокомолек. соедин. А*. 1986. Т. 28. № 8. С. 1727.
41. *Hayashi M., Nagai T., Nogami H.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1970. V. 18. P. 2350.