Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 544.72:547.458

Оригинальная статья

АДСОРБЦИОННЫЕ И ДИЛАТАЦИОННЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКТАТА ХИТОЗАНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

А.И. Ковтун

Институт прикладных проблем физики и биофизики

Национальной академии наук Украины

03142, Украина, Киев, ул. В. Степанченко, 3

anna-kovtun@ukr.net

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.816

Аннотация: Методом формы осциллирующей капли исследованы адсорбционные и дилатационные реологические характеристики (модуль упругости и вязкости) лактата хитозана на границе раздела жидкость – газ. Определены зависимости динамического и равновесного поверхностного натяжения от концентрации лактата хитозана в растворе. Установлено, что полученные зависимости сходны с таковыми для поверхностно-активных высокомолекулярных соединений. Изучены зависимости поверхностных упругости и вязкости лактата хитозана от частоты осцилляций и концентрации. Показано, что лактат хитозана способен образовывать упругие адсорбционные слои со значениями модуля вязкоупругости сопоставимыми для биополимеров белковой природы.

Ключевые слова: хитозан, поверхностное натяжение, модуль вязкоупругости, модуль упругости, модуль вязкости, граница раздела жидкость-газ.

1. Введение

Хитозан является природным полисахаридом, построенным из звеньев остатков 2-амино-2-дезоксиглюкопиранозы, соединенных β -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидной связью. Биосовместимость, способность к биodeградации и наличие активных функциональных групп позволяет использовать хитозан в пищевой промышленности, косметологии, биомедицинских и синтетических целях, например, при микрокапсулировании веществ для пролонгации их действия [1, 2], при получении пен [3], эмульсий [4, 5], пленок [6], волокон [7], а также в качестве реологических модификаторов. Хорошо известно, что именно адсорбционные и реологические свойства ПАВ на границах раздела фаз играют важную роль в создании стабильных наноразмерных адсорбционных слоев на поверхности нано-, микрочастиц, капсул, капель эмульсий, оказывают существенное влияние на способность к пленко- и волокнообразованию, определяют физико-химические и физико-механические свойства полимерных композиционных материалов. Определение особенностей формирования и характера межмолекулярных взаимодействий в адсорбционных слоях хитозана представляет интересный и практически важный объект современных нанотехнологий. Поверхностное натяжение традиционно является наиболее широко исследуемой характеристикой растворов ПАВ. Однако методы

тензиометрии могут быть нечувствительны к существованию структурных или конформационных переходов в адсорбционном слое исследуемых ПАВ. Методы поверхностной реологии являются более информативными в применении к адсорбционным слоям полимеров, для которых конформационные переходы могут происходить при постоянстве поверхностного давления [8].

Известно, что хитозаны обладают невысокой поверхностной активностью [3, 4, 9-11]. В [11] показано влияние природы растворителя на примере уксусной кислоты разной концентрации на поверхностное натяжение и поверхностную активность хитозана. В [3, 4, 9, 12-14] показана возможность увеличения поверхностной активности хитозана за счет комплексообразования с анионными поверхностно-активными веществами, а также алкилирования хитозана. Межфазное поведение алкилированных хитозанов сходно с таковым для белков, скорость десорбции которых очень низкая, а механизм десорбции - барьерный [9, 13].

Изучению реологических свойств адсорбционных слоев хитозана посвящено лишь немного работ. Для растворов хитозана были обнаружены вязкоупругие адсорбционные слои: действительная и мнимая части модуля вязкоупругости в этом случае сопоставимы [9, 15-17], что объясняют слабыми межмолекулярными гидрофобными связями, которые не приводят к образованию гелеобразной структуры в отличие от случая алкилированного хитозана с сильными гидрофобными взаимодействиями. Концентрационная зависимость поверхностной упругости растворов хитозана не была измерена. Увеличение концентрации электролита в растворах хитозана и алкилированного хитозана приводит к увеличению модуля упругости адсорбционных слоев [16].

Целью данной работы было изучение адсорбционных и дилатационных реологических свойств лактата хитозана на границе раздела жидкость-газ. Данные исследования расширят теоретические знания о механизме формирования адсорбционных слоев хитозана, позволят прогнозировать свойства стабилизированных ним систем.

2. Материалы и методы

В работе использовали хитозан с молекулярной массой 75000 а.е.м. и степенью деацетилирования 70 %.

Молекулярную массу хитозана определяли вискозиметрическим методом при температуре $(25 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ на капиллярном вискозиметре Уббелюде, диаметр капилляра в котором равен 0,54 мм. Расчет молекулярной массы проводили по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [18]. Степень деацетилирования хитозана определяли путем

потенциометрического титрования на иономере лабораторном И-160М.

Раствор лактата хитозана готовили растворением навески хитозана в водном растворе молочной кислоты концентрацией 1,6 % . pH полученного раствора составило 4,0.

Поверхностное натяжение и дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев лактата хитозана на границе раздела жидкость-газ изучали методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) при температуре $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Принцип метода детально описан в [19, 20]. Равновесное поверхностное натяжение достигалось при времени жизни поверхности 20000 с.

3. Результаты и их обсуждения

На рис. 1 представлены изотермы динамического поверхностного натяжения $\gamma(t)$ для различных концентраций лактата хитозана. Характер данных зависимостей при низких концентрациях в объеме раствора сходен с таковыми для растворов белков [21], а также согласуется с результатами, полученными в работах [9, 13, 17] для хитозана и его алкилированных производных, для которых были выделены стадии «индукции», «пост-индукции» и финальная стадия на изотермах динамического поверхностного натяжения. Для низких концентраций лактата хитозана (см. рис. 1, кривые 1-3) вначале характерно очень медленное снижение поверхностного натяжения. Количество молекул в поверхностном слое невелико, электростатическое отталкивание между заряженными аминогруппами в водной фазе на этой стадии адсорбции незначительно. На следующей стадии адсорбции происходит сильное снижение поверхностного натяжения, при этом скорость убывания поверхностного натяжения максимальна. Эти стадии часто наблюдаются в случае гидрофильных полимеров и белков, адсорбция которых определяется диффузией макромолекул из объема раствора к межфазной поверхности [9, 21]. Первые две стадии характеризуются относительно рыхлой упаковкой макромолекул в поверхностном слое и низкими межмолекулярными взаимодействиями. При этом скорость адсорбции определяется главным образом диффузией макроионов из раствора к поверхности. В конце второй стадии и на последней стадии адсорбции уже сформировавшийся адсорбционный слой начинает действовать как отталкивающий барьер по отношению к макроионам, достигающим поверхности. Это проявляется в значительном уменьшении скорости снижения поверхностного натяжения. Уменьшение поверхностного натяжения по прошествии больших периодов времени указывает на то, что уже адсорбированные макромолекулы контролируют диффузию активных сегментов путем собственного

перераспределения в адсорбционном слое.

С ростом концентрации лактата хитозана (см. рис. 1, кривая 4) первый этап, характеризующийся медленным убыванием $\gamma(t)$ исчезает и наблюдаются только два последующих этапа – с сильным снижением поверхностного натяжения, которое сменяется уменьшением скорости $d\gamma/dt$.

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость равновесного поверхностного натяжения от концентрации лактата хитозана при $pH=4,0$. Поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации хитозана до 0,1 мас.%, после чего наблюдается выход на плато, что может быть связано с образованием мицеллоподобных агрегатов. Такой характер концентрационной зависимости равновесного поверхностного натяжения является типичным для ПАВ. Аналогичные зависимости поверхностного натяжения от концентрации были получены для образцов хитозана в работах [1, 11].

Рис. 1. Зависимости динамического поверхностного натяжения от времени для растворов лактата хитозана с концентрацией: 1 – 0,02, 2 – 0,03, 3 – 0,04, 4 – 0,1 мас.%.

Рис. 2. Зависимость равновесного поверхностного натяжения от концентрации лактата хитозана в растворе.

Реологические свойства растворов лактата хитозана на границе раздела жидкость-газ изучали методом формы осциллирующей капли.

При малой амплитуде ΔA гармонических осцилляций поверхности с угловой частотой $\Omega = 2\pi f$, $\Delta A = \Delta \bar{A} e^{i\Omega t}$, выражение для дилатационного модуля вязкоупругости имеет вид [19, 20]:

$$E = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A}, \quad (1)$$

где A_0 – начальная площадь поверхности капли, f – частота осцилляций капли.

Дилатационный модуль E характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ. Он учитывает все релаксационные процессы, которые влияют на поверхностное натяжение γ . Модуль E выражается комплексным числом, и включает реальную и мнимую компоненты: $E(i\Omega) = E_r + iE_i$. Реальная часть E_r (модуль упругости) отражает накопление энергии, а мнимая часть E_i (модуль вязкости) – потери энергии в поверхностном слое вследствие релаксационных процессов. Выражение для модуля вязкоупругости $|E|$ имеет вид:

$$|E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}. \quad (2)$$

Частоту осцилляций капли варьировали в диапазоне 0,01–0,2 Гц. Экспериментальные значения модулей вязкости и упругости для низких концентраций лактата хитозана почти не зависят от частоты. С увеличением концентрации лактата хитозана наблюдается увеличение модуля упругости с ростом частоты осцилляций поверхности. Модуль вязкости возрастает при увеличении концентрации раствора и убывает с ростом частоты осцилляций. Эти закономерности обусловлены влиянием обменных процессов между поверхностным слоем и объемом раствора, а также в самом поверхностном слое. С ростом концентрации раствора обменные процессы усиливаются, а при увеличении частоты осцилляций их влияние уменьшается.

Рис. 3. Зависимости модуля поверхностной вязкости E_i и упругости E_r от концентрации лактата хитозана в растворе при частоте осцилляций 0,01 и 0,1 Гц.

Рис. 4. Зависимости модуля вязкоупругости от поверхностного давления для растворов лактата хитозана (4) по данным настоящей работы, а также для β -лактоглобулина (1) и β -казеина (2) по данным работы [25] и гумата натрия (3) по данным [26] при частоте осцилляций 0,1 Гц.

На рис. 3 приведены зависимости модуля упругости и вязкости адсорбционных слоев лактата хитозана от концентрации при двух частотах осцилляций поверхности: 0,01 и 0,1 Гц. Видно, что зависимости модуля вязкости и упругости имеют выраженный максимум при концентрации $c \approx 0,05-0,07$ мас.%. Такое поведение модуля вязкоупругости в значительной степени является следствием того, что молярная поверхность полиэлектролита в поверхностном слое уменьшается с ростом адсорбции.

Например, белки с гибкими цепями способны разворачиваться в поверхностном слое при низких значениях адсорбции и поверхностного давления. Таким образом, молярная поверхность белка может существенно изменяться с изменением поверхностного давления [21, 22].

Известно [23, 24], что в зависимости от молекулярной массы, степени ацетилирования, условий среды (pH , ионная сила, температура) макромолекулы хитозана могут принимать различные конформационные состояния, изменяя при этом свою форму – от линейного стержня до хаотичного и уплотненного клубка. В разбавленных растворах полимерные цепи изолированы друг от друга растворителем и хитозан принимает форму линейного стержня. При увеличении концентрации конформация макромолекул хитозана стремится к более сферической и компактной, возрастает хаотическое переплетение макромолекул и их размеры становятся не зависимыми от концентрации полимера.

Экспериментальная зависимость модуля вязкоупругости от поверхностного давления для лактата хитозана была сопоставлена с данными полученными методом формы осциллирующей капли для полиэлектролитов белковой природы (β -казеина и β -лактоглобулина по данным работы [25]) и изученного нами ранее анионного природного полиэлектролита – гумата натрия по данным работы [26] (см. рис. 4).

Как видно из рис. 4, экспериментальные значения модуля поверхностной вязкоупругости для лактата хитозана сравнимы с таковыми для белков. Более того, зависимость модуля вязкоупругости от поверхностного давления для лактата хитозана занимает промежуточное положение по сравнению с глобулярным β -лактоглобулином и гибкоцепочечным β -казеином. Максимальные значения модуля вязкоупругости для лактата хитозана достигаются в области более высоких значений поверхностного давления, как и для гибкоцепочечного β -казеина. В то время как гумат натрия имеющий более жесткую структуру, характеризуется более низкими значениями модуля вязкоупругости, максимум которых достигается при меньших значениях поверхностного давления (сопоставимых со значениями для глобулярного β -лактоглобулина). Механизм различия в реологическом поведении

глобулярных и белков с гибкими цепями обсуждался в работах [21, 22] и в значительной степени является следствием того, что гибкие молекулы полиэлектролитов по сравнению с глобулярными в большей степени меняют молярную поверхность.

Исследованный в данной работе хитозан имеет более высокую степень ацетилирования (30%) по сравнению с хитозаном изученным в работе [17], что вероятно способствует снижению плотности зарядов и позволяет изменять ему молярную поверхность, образуя более компактные структуры, и может быть причиной формирования упругих адсорбционных слоев.

Автор выражает благодарность д.х.н., профессору В.Б. Файнерману за предоставленную возможность проведения измерений на тензиометре PAT-2 P SINTERFACE Technologies.

Библиографический список:

1. **Ullah, F.** Determining the molecular-weight and interfacial properties of chitosan built nanohydrogel for controlled drug delivery applications / F. Ullah, F. Javed, M.H.A. Kudus, et al. // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2019. – V. 9. – I. 6. – P. 4452-4457. DOI: 10.33263/BRIAC96.452457.
2. **Negi, P.** Novel thymoquinone loaded chitosan-lecithin micelles for effective wound healing: Development, characterization, and preclinical evaluation / P. Negi, G. Sharma, C. Verma, et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – V. 230. – Art. № 115659. – 31 p. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115659.
3. **Santini, E.** Surface properties and foamability of saponin and saponin-chitosan systems / E. Santini, E. Jarek, F. Ravera, et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2019. – V. 181. – P. 198-206. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.05.035.
4. **Zinoviadou, K.G.** Engineering interfacial properties by anionic surfactant-chitosan complexes to improve stability of oil-in-water emulsions / K.G. Zinoviadou, E. Scholten, T. Moschakis, C.G. Biliaderis // *Food & Function*. – 2012. – V. 3. – I. 3. – P. 312-319. DOI: 10.1039/c2fo10197a.
5. **Wang, X.-Y.** Chitosan-stabilized emulsion gels via *pH*–induced droplet flocculation / X.-Y. Wang, J. Wang, D. Rousseau, C.-H. Tang // *Food Hydrocolloids*. – 2020. – V. 105. – Art. № 105811. – 7 p. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.105811.
6. **Liu, M.** Preparation and structural analysis of chitosan films with and without sorbitol / M. Liu, Y. Zhou, Y. Zhang, et al. // *Food Hydrocolloids*. – 2013. – V. 33. – I. 2. – P. 186-191. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.03.003.
7. **Пошина, Д.Н.** Влияние состава водных растворов лактата хитозана на их свойства и процесс электроформования / Д.Н. Пошина, В.С. Крыжановская, Е.А. Торкунова и др. // *Известия Уфимского научного центра РАН*. – 2018. – № 3 (3). – С. 90-94.
8. **Monroy, F.** Surface rheology studies of spread and adsorbed polymer layers / F. Monroy, F. Ortega, R.G. Rubio, B.A. Noskov; ed. by R. Miller, L. Liggieri // In book series: *Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology*. – Leiden: Koninklijke Brill NV, 2009. – V. 1. – P. 178-252.
9. **Дебриер, Ж.** Межфазные свойства амфифильных систем на основе природных

- полимеров — производных хитина / Ж. Дебриер, В.Г. Бабак // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 1. – С. 75-83.
10. **Fricke, N.** Synthesis of chitosan surfactants / N. Fricke, H. Keul, M. Moller // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 210. – I. 9. – P. 752-768. DOI: 10.1002/macp.200800622.
11. **Cheng, T.** Pure chitosan and chitosan/chitosan lactate blended nanofibres made by single step electrospinning / T. Cheng, R.-D. Hund, D. Aibibu, J. Horakova, C. Cherif // *Autex Research Journal* – 2013. – V. 13. – I. 4. – P. 128-133. DOI: 10.2478/v10304-012-0040-6.
12. **Вихорева, Г.А.** Получение и исследование растворов производных хитозана с длинноцепочечными гидрофильными заместителями / Г.А. Вихорева, А.И. Чернухина, Н.Г. Строкова, Л.С. Гальбрайт // *Высокомолекулярные соединения Серия Б*. – 2007. – Т. 49. – № 5. – С. 935-940.
13. **Babak, V.G.** Dynamic surface tension of hydrophobically modified chitosans / V.G. Babak, J. Desbrières // *Mendeleev Communications*. – 2004. – V. 14. – I. 2. – P. 66-68. DOI: 10.1070/MC2004v014n02ABEH001824.
14. **Pérez-Gramatges, A.** Surface and interfacial tension study of interactions between water-soluble cationic and hydrophobically modified chitosans and nonylphenolethoxylate/ A. Pérez-Gramatges, C.R.V. Matheus, G. Lopes, et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – V. 418. – P. 124-130. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.035.
15. **Babak, V.G.** Dilational viscoelasticity and relaxation properties of interfacial electrostatic complexes between oppositely charged hydrophobic and hydrophilic polyelectrolytes / V.G. Babak, F. Baros, F. Boury, J. Desbrières // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2008. – V. 65. – I. 1. – P. 43-49. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2008.02.019.
16. **Babak, V.G.** Effect of electrolyte concentration on the dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of chitosan and dodecyl chitosan / V.G. Babak, R. Auzely, M. Rinaudo // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – I. 32. – P. 9519-9529. DOI: 10.1021/jp0718653.
17. **Babak, V.G.** Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of alkylated chitosans and surfactant–chitosan complexes / V.G. Babak, J. Desbrières // *Colloid and Polymer Science*. – 2006. – V. 284. – I. 7. – P. 745-754. DOI: 10.1007/s00396-005-1427-x.
18. **Chandy, T.** Chitosan - as a biomaterial / T. Chandy, C.P. Shrama // *Biomaterials, Artificial Cells and Artificial Organs*. 1990. – V. 18. – I. 1. – P. 1-24. DOI: 10.3109/107311990009117286.
19. **Ravera, F.** Dilational rheology of adsorbed layers by oscillating drops and bubbles / F. Ravera, L. Liggieri, G. Loglio; ed. by R. Miller, L. Liggieri // *Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology* – V. 1. – P. 137-177.
20. **Zholob, S.A.** Determination of the dilational elasticity and viscosity from the surface tension response to harmonic area perturbations / S.A. Zholob, V.I. Kovalchuk, A.V. Makievski, et al; ed. by R. Miller, L. Liggieri // *Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology*. – V. 1. – P. 77-102.
21. **Файнерман, В.Б.** Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость-газ: теория и эксперимент / В.Б. Файнерман, R. Miller // *Коллоидный журнал*. – 2005. – Т. 67. – № 4. – С. 437-449.
22. **Lucassen-Reynders, E.H.** Surface dilational modulus or Gibbs elasticity of protein adsorption layers / E.H. Lucassen-Reynders, V.B. Fainerman, R. Miller // *The Journal of*

- Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – I. 26. – P. 9173-9176. DOI: 10.1021/jp049682t.
23. **Давыдова, В.Н.** Конформация молекул хитозана в водных растворах / В.Н. Давыдова, И.М. Ермак // Биофизика. – 2018. – Т. 63. – Вып. 4. – С. 648-660.
24. **Cunha, R.A.** The molecular structure and conformational dynamics of chitosan polymers: an integrated perspective from experiments and computational simulations / R.A. Cunha, Th.A. Soares, V.H. Rusu, et al.; ed. by D.N. Karunaratne // In book: The Complex World of Polysaccharides. – IntechOpen, 2012. – Ch. 9. – P. 229-256. DOI: 10.5772/51803.
25. **Benjamins, J.** Compression/expansion rheology of oil/water interfaces with adsorbed proteins. Comparison with the air/water surface / J. Benjamins, J. Lyklema, E.H. Lucassen-Reynders // Langmuir. – 2006. – V. 22. – I. 4. – P. 6181-6188. DOI: 10.1021/la060441h.
26. **Khil'ko, S.L.** Adsorption and rheological characteristics of humic acid salts at liquid-gas interfaces / S.L. Khil'ko, A.I. Kovtun, V.B. Fainerman, V.I. Rybachenko // Colloid Journal. – 2010. – V. 72. – I. 6. – P. 857-865. DOI: 10.1134/S1061933X10060189.

References:

1. **Ullah, F.** Determining the molecular-weight and interfacial properties of chitosan built nanohydrogel for controlled drug delivery applications / F. Ullah, F. Javed, M.H.A. Kudus, et al. // Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2019. – V. 9. – I. 6. – P. 4452-4457. DOI: 10.33263/BRIAC96.452457.
2. **Negi, P.** Novel thymoquinone loaded chitosan-lecithin micelles for effective wound healing: Development, characterization, and preclinical evaluation / P. Negi, G. Sharma, C. Verma, et al. // Carbohydrate Polymers. – 2020. – V. 230. – Art. № 115659. – 31 p. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115659.
3. **Santini, E.** Surface properties and foamability of saponin and saponin-chitosan systems / E. Santini, E. Jarek, F. Ravera, et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2019. – V. 181. – P. 198-206. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.05.035.
4. **Zinoviadou, K.G.** Engineering interfacial properties by anionic surfactant-chitosan complexes to improve stability of oil-in-water emulsions / K.G. Zinoviadou, E. Scholten, T. Moschakis, C.G. Biliaderis // Food & Function. – 2012. – V. 3. – I. 3. – P. 312-319. DOI: 10.1039/c2fo10197a.
5. **Wang, X.-Y.** Chitosan-stabilized emulsion gels via *pH*–induced droplet flocculation / X.-Y. Wang, J. Wang, D. Rousseau, C.-H. Tang // Food Hydrocolloids. – 2020. – V. 105. – Art. № 105811. – 7 p. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.105811.
6. **Liu, M.** Preparation and structural analysis of chitosan films with and without sorbitol / M. Liu, Y. Zhou, Y. Zhang, et al. // Food Hydrocolloids. – 2013. – V. 33. – I. 2. – P. 186-191. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.03.003.
7. **Poshina, D.N.** Vliyanie sostava vodnykh rastvorov laktata khitozana na ikh svoistva i protsess elektroformovaniya [Influence of the composition of water chitosan lactate solutions on their properties and electrospinning] / D.N. Poshina, V.S. Kryzhanovskaya, E.A. Torkunova i dr. // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN. – 2018. – № 3 (3). – P. 90-94 (In Russian).
8. **Monroy, F.** Surface rheology studies of spread and adsorbed polymer layers / F. Monroy, F. Ortega, R.G. Rubio, B.A. Noskov; ed. by R. Miller, L. Liggieri // In book series: Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology. – Leiden: Koninklijke Brill NV, 2009. – V. 1. – P. 178-252.
9. **Debrier, Zh.** Mezhfaznye svoistva amfifil'nykh sistem na osnove prirodnnykh polimerov –

- proizvodnykh khitina [Interfacial properties of amphiphilic systems based on natural polymers - chitin derivatives] / Zh. Debrier, V.G. Babak // Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva). – 2008. – V. LII. – № 1. – P. 75-83. (In Russian).
10. **Fricke, N.** Synthesis of chitosan surfactants / N. Fricke, H. Keul, M. Moller // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2009. – V. 210. – I. 9. – P. 752-768. DOI: 10.1002/macp.200800622.
11. **Cheng, T.** Pure chitosan and chitosan/chitosan lactate blended nanofibres made by single step electrospinning / T. Cheng, R.-D. Hund, D. Aibibu, J. Horakova, C. Cherif // Autex Research Journal – 2013. – V. 13. – I. 4. – P. 128-133. DOI: 10.2478/v10304-012-0040-6.
12. **Vikhoreva, G.A.** Preparation and investigation of solutions of chitosan derivatives with long-chain hydrophilic substituents / G.A. Vikhoreva, A.I. Chernukhina, N.G. Strokova, L.S. Gal'braikh // Polymer Science Series B. – 2007. – V. 49. – I. 5-6. P. 131-135. DOI: 10.1134/S1560090407050065.
13. **Babak, V.G.** Dynamic surface tension of hydrophobically modified chitosans / V.G. Babak, J. Desbrières // Mendeleev Communications. – 2004. – V. 14. – I. 2. – P. 66-68. DOI: 10.1070/MC2004v014n02ABEH001824.
14. **Pérez-Gramatges, A.** Surface and interfacial tension study of interactions between water-soluble cationic and hydrophobically modified chitosans and nonylphenolethoxylate / A. Pérez-Gramatges, C.R.V. Matheus, G. Lopes, et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – V. 418. – P. 124-130. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.035.
15. **Babak, V.G.** Dilational viscoelasticity and relaxation properties of interfacial electrostatic complexes between oppositely charged hydrophobic and hydrophilic polyelectrolytes / V.G. Babak, F. Baros, F. Boury, J. Desbrières // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2008. – V. 65. – I. 1. – P. 43-49. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2008.02.019.
16. **Babak, V.G.** Effect of electrolyte concentration on the dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of chitosan and dodecyl chitosan / V.G. Babak, R. Auzely, M. Rinaudo // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V. 111. – I. 32. – P. 9519-9529. DOI: 10.1021/jp0718653.
17. **Babak, V.G.** Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of alkylated chitosans and surfactant-chitosan complexes / V.G. Babak, J. Desbrières // Colloid and Polymer Science. – 2006. – V. 284. – I. 7. – P. 745-754. DOI: 10.1007/s00396-005-1427-x.
18. **Chandy, T.** Chitosan - as a biomaterial / T. Chandy, C.P. Shrama // Biomaterials, Artificial Cells and Artificial Organs. 1990. – V. 18. – I. 1. – P. 1-24. DOI: 10.3109/10731199009117286.
19. **Ravera, F.** Dilational rheology of adsorbed layers by oscillating drops and bubbles / F. Ravera, L. Liggieri, G. Loglio; ed. by R. Miller, L. Liggieri // Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology – V. 1. – P. 137-177.
20. **Zholob, S.A.** Determination of the dilational elasticity and viscosity from the surface tension response to harmonic area perturbations / S.A. Zholob, V.I. Kovalchuk, A.V. Makievski, et al; ed. by R. Miller, L. Liggieri // Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology. – V. 1. – P. 77-102.
21. **Fainerman, V.B.** Equilibrium and dynamic characteristics of protein adsorption layers at gas-liquid interfaces: theoretical and experimental data / V.B. Fainerman, R. Miller // Colloid Journal. – 2005. – V. 67. – I. 4. – P. 393-404. DOI: 10.1007/s10595-005-0110-8.
22. **Lucassen-Reynders, E.H.** Surface dilational modulus or Gibbs elasticity of protein

- adsorption layers / E.H. Lucassen-Reynders, V.B. Fainerman, R. Miller // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – I. 26. – P. 9173-9176. DOI: 10.1021/jp049682t.
23. **Davydova, V.N.** The conformation of chitosan molecules in aqueous solutions / V.N. Davydova, I.M. Yermak // Biophysics. – 2018. – V. 63. – I. 4. – P. 501-511. DOI: 10.1134/S000635091804005X.
24. **Cunha, R.A.** The molecular structure and conformational dynamics of chitosan polymers: an integrated perspective from experiments and computational simulations / R.A. Cunha, Th.A. Soares, V.H. Rusu, et al.; ed. by D.N. Karunaratne // In book: The Complex World of Polysaccharides. – IntechOpen, 2012. – Ch. 9. – P. 229-256. DOI: 10.5772/51803.
25. **Benjamins, J.** Compression/expansion rheology of oil/water interfaces with adsorbed proteins. Comparison with the air/water surface / J. Benjamins, J. Lyklema, E.H. Lucassen-Reynders // Langmuir. – 2006. – V. 22. – I. 4. – P. 6181-6188. DOI: 10.1021/la060441h.
26. **Khil'ko, S.L.** Adsorption and rheological characteristics of humic acid salts at liquid-gas interfaces / S.L. Khil'ko, A.I. Kovtun, V.B. Fainerman, V.I. Rybachenko // Colloid Journal. – 2010. – V. 72. – I. 6. – P. 857-865. DOI: 10.1134/S1061933X10060189.

Original paper

**ADSORPTION AND DILATIONAL RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CHITOSAN
LACTATE AT THE LIQUID-GAS INTERFACE**

A.I. Kovtun

*Institute of Applied Problems of Physics and Biophysics of National Academy of Sciences of Ukraine,
Kiev, Ukraine*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.816

Abstract: The adsorption and dilatational rheological characteristics (the elasticity and viscosity modulus) of chitosan lactate at the liquid-gas interface are investigated by the oscillating drop shape method. The dependences of the dynamic and equilibrium surface tension on the concentration of chitosan lactate in solution have been determined. It was found that the dependences obtained are similar to those for surface-active high-molecular weight compounds. The dependences of the surface elasticity and viscosity of chitosan lactate on the oscillation frequency and concentration have been studied. It has been shown that chitosan lactate is capable of forming elastic adsorption layers with the values of the viscoelastic modulus comparable to that of protein biopolymers.

Keywords: *chitosan, surface tension, viscoelastic modulus, elasticity modulus, viscosity modulus, liquid-gas interface.*

Ковтун Анна Игоревна – к.х.н., научный сотрудник отдела биофизики, Институт прикладных проблем физики и биофизики Национальной академии наук Украины

Anna I. Kovtun – Ph. D., Researcher of Biophysics Department, Institute of Applied Problems of Physics and Biophysics of National Academy of Sciences of Ukraine

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/revised: 5.10.2020; принята/accepted 10.10.2020.