УДК 544.344.015.22

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ФАЗ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ОБОЛОЧКУ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПРИРОДНОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ

© 2021 г. К. В. Паламарчук^{1, *}, Т. В. Букреева^{1, 2}, И. В. Калашникова¹, В. Н. Зеленков³, В. В. Потапов⁴

¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия ²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия ³Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7, Москва, 117216 Россия ⁴Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Северо-Восточное ш., 30, Петропавловск-Камчатский, 683002 Россия *e-mail: kvp 1239@mail.ru Поступила в редакцию 14.10.2020 г. После доработки 02.11.2020 г. Принята к публикации 04.11.2020 г.

Охарактеризованы частицы природного гидротермального нанокремнезема, выбраны условия их самоорганизации для стабилизации прямых эмульсий с использованием катионного ПАВ. Созданы микрокапсулы на основе эмульсий Пикеринга с оболочкой из последовательно нанесенных слоев хитозана и альгината кальция, содержащие додекан, соевое и кунжутное масла, 30%-ный раствор ацетата α-токоферола в масле подсолнечника и масло ши. По изменениям в результате центрифугирования коллоидной системы при 27000g сделаны выводы о механической устойчивости эмульсий Пикеринга и капсул на их основе. Капсулы с растительными маслами продемонстрировали более высокую устойчивость по сравнению с додеканом. Трехслойная полимерная оболочка предотвращала коалесценцию и разрушение коллоидосом в результате центрифугирования.

DOI: 10.31857/S0023291221020087

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных объектов в области разработок новых средств доставки лекарств являются микрокапсулы-коллоидосомы на основе эмульсий Пикеринга – эмульсий, стабилизированных путем самосборки коллоидных частиц на поверхности капель дисперсной фазы [1, 2]. Условием формирования таких эмульсий является умеренная смачиваемость наночастиц обеими жидкими фазами, которая обычно достигается модификацией поверхности частиц путем адсорбции ПАВ [3]. Самосборка коллоидных частиц на границе двух несмешивающихся жидкостей, минимизирующая общую межфазную энергию, приводит к формированию системы с высокой термодинамической устойчивостью. Однако часто при этом адсорбционный слой наночастиц теряет свою стабильность в результате замены или удаления дисперсионной среды. Использование метода послойного ("laver-by-laver") нанесения полиэлектролитов позволяет закрепить частицы на поверхности капель дисперсной фазы [4–6]. Кроме того, такой подход повышает механическую устойчивость капсул [7].

В настоящее время послойное нанесение полиэлектролитов активно используется в научных разработках в области создания новых средств доставки лекарств [8, 9]. Этим методом могут быть получены капсулы с регулируемыми размерами и поверхностными свойствами и управляемой толщиной и проницаемостью оболочки. Широкие возможности открывает комбинирование методики "layer-by-layer" с другими способами формирования капсул, однако существует лишь несколько работ, в которых это метод применен для получения коллоидосом на основе эмульсий Пикеринга. В [4] для формирования капсул использовали нанесение многослойной оболочки из полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДАДМАХ) и полистиролсульфоната натрия (ПСС) на капли ксилола в его водной эмульсии, стабилизированной наночастицами положительно заряженного диоксида кремния марки Ludox Cl. При этом для самоорганизации наночастиц на границе жидких фаз их поверхность сначала модифицировали ПСС. В процессе нанесения многослойной полиэлектролитной оболочки капсулы частично коалесцировали и разрушались, поэтому с целью повышения их устойчивости на слой поликатиона вместо ПСС адсорбировали отрицательно заряженные коллоидные частицы Ludox HS. Наночастицы закрывали поры оболочки, формируя плотные стенки капсулы. Устойчивые эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами Ludox Cl, были созданы также с использованием других органических растворителей различной полярности: перфторгептана, гептана, н-бутилацетата, хлороформа. Однако коллоидосомы с многослойной оболочкой были получены только при инкапсулировании ксилола [4]. Кроме того, ориентируя разработанный подход на создание средств доставки лекарств, в качестве ядер формируемых капсул целесообразно использовать природные масла.

В работе [5] сначала капли толуола в воде стабилизировали додецилбензолсульфонатом натрия и на их поверхность адсорбировали латексные частицы, модифицированные ПДАДМАХ. Далее, чтобы закрепить адсорбционный слой, поочередно наносили ПСС и ПДАДМАХ. Было показано, что вместо толуола может быть инкапсулировано оливковое масло или жидкий парафин с включением красителя Судана 1. Полноту и скорость высвобождения инкапсулированного красителя регулировали изменением pH среды, а также нанесением дополнительных полиэлектролитных слоев. Авторы утверждают [5], что выбранные полимеры подходят для биомедицинских применений, однако больший интерес с этой точки зрения вызывает использование биополимеров для формирования полиэлектролитной оболочки.

Ранее с участием авторов данной статьи были получены коллоидосомы из наночастиц диоксида титана с оболочкой, состоящей как из традиционных синтетических полиэлектролитов (полиаллиламина, ПСС), так и с включением биополимера (хитозана) [6]. В другой нашей работе [7] на каплях додекана были созданы коллоидосомы из наночастиц SiO₂ и биодеградируемых полимеров альгината и хитозана. При этом в качестве коллоидных частиц, стабилизирующих эмульсию Пикеринга, был взят уникальный природный материал – гидротермальный нанокремнезем (**ГНК**) [10].

Работы по выделению и использованию нанодисперсного кремнезема гидротермального происхождения активно развиваются в России последние 20 лет [10, 11]. Сырьем для получения этого материала служат глубинные воды из скважин геотермальных электростанций (ГеоЭС) Камчатки. Использование наночастиц кремнезема из природных геотермальных вод открывает перспективы широкомасштабного применения новых природных ресурсов для развития нанотехнологий создания инновационных продуктов. Существенным моментом для таких перспектив являются выявленные в результате многолетних исследований авторов биологически активные свойства ГНК, способствующие повышению продуктивности сельскохозяйственных растений и животных [12–16]. Важным аспектом является экологическая безопасность этого природного наноматериала [12, 14–16].

Нами была показана возможность создания устойчивых коллоидосом из ГНК и биополиэлектролитов [7], однако в качестве ядра брали только модельный углеводород додекан. Для биомедицинского использования предложенной системы необходимо исследовать самоорганизацию наночастиц природного кремнезема на каплях эмульсий растительных масел. В отличие от углеводородов, эти масла проявляют ярко выраженные поверхностно-активные свойства из-за содержания в них до 96% триглицеридов высших жирных кислот [17], что может оказывать существенное влияние на стабилизацию эмульсий Пикеринга.

В данной статье изучены поверхностные свойства ГНК и выбраны оптимальные условия формирования коллоидосом. Исследована возможность послойного нанесения биополиэлектролитной оболочки на капли масляной фазы различного состава, стабилизированные наночастицами природного кремнезема, и изучена устойчивость полученных капсул к механическим нагрузкам на примере центрифугирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для стабилизации эмульсий использовали наночастицы SiO₂ (концентрация 37.5 мас. %), полученные в НИГТЦ ДВО РАН в 2018 г. из геотермальной воды скважин Мутновской ГеоЭС ультрафильтрацией по методике, приведенной в работе [11]. В качестве масляной фазы эмульсий были взяты додекан (Sigma-Aldrich), соевое масло (Sigma-Aldrich), кунжутное масло (Росьгруп), масло ши (O&3), раствор ацетата α -токоферола (витамина Е) в очищенном масле подсолнечника (30 мас. %, Марбиофарм). В работе были также использованы хитозан низкой молекулярной массы и альгинат натрия, а также цетилтриметиламмония бромид (**ЦТАБ**) – все Sigma-Aldrich.

Многослойные капсулы получали за счет самоорганизации наночастиц на границе фаз масло-вода и поэтапной адсорбции слоев полиэлектролитов – хитозана и альгината [7]. Для получения эмульсий в качестве дисперсной фазы брали 10 об. % масла, дисперсионная среда при этом представляла собой водную дисперсию наночастиц SiO₂ (0.25 мас. %) в растворе ЦТАБ с концентрацией 0.1 мМ. В случае масла ши его предварительно растапливали при 50°С, помещая в термошкаф. Смесь диспергировали на ультразвуковом гомогенизаторе Hielscher UP400S при амплитуде 20% в течение 2 мин. рН водной фазы регулировали введением 1 М раствора HCl.

Полиэлектролитную оболочку наносили методом "layer-by-layer" [18]. К эмульсии, стабилизированной наночастицами, добавляли раствор хитозана (2 мг/мл в расчете на дисперсную фазу, pH 2). Смесь выдерживали 15 мин при перемешивании на орбитальном шейкере (MS 3 basic, 1000 об./мин). Капсулы с масляным содержимым отделяли отстаиванием, 3 раза промывали раствором HCl с pH 2. Затем, используя ту же методику, наносили слой альгината натрия из раствора с концентрацией 10 мг/мл. Слой альгината натрия желировали, добавляя после его нанесения в систему раствор $CaCl_2$ (10 мас. %) в соотношении 1:1 к общему объему 10%-ной эмульсии и интенсивно перемешивая на шейкере в течение 15 мин. Для нанесения многослойной оболочки описанные процедуры повторяли.

Размер ГНК и ζ-потенциал наночастиц и капсул определяли с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Микрофотографии капсул были сняты на инвертированном оптическом микроскопе Eclipse Ti-S (Nikon) с увеличением ×40. Исследование морфологии оболочек капсул проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-7401F (Jeol).

Для определения размера капсул анализировали не менее 500 их изображений, полученных методом оптической микроскопии. Средний размер вычисляли по формуле

$$\overline{d} = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}\right)^{1/3}$$

где d_i — средний диаметр частиц в интервале числа частиц n_i , $\sum n_i$ — общее число анализируемых частиц.

Коэффициент полидисперсности был рассчитан по формуле

$$k = \frac{D_{[v.90]} - D_{[v.10]}}{D_{[v.50]}},$$

где $D_{[v.90]}$ — размер (нм), меньше которого размер 90% частиц, $D_{[v.10]}$ — размер частиц (нм), меньше которого размер 10% частиц, $D_{[v.50]}$ — размер (нм), меньше которого размер 50% частиц.

Механическую устойчивость капсул оценивали по изменениям, которые происходили в результате центрифугирования коллоидной систе-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 83 № 2 2021

мы при 27000*g* в течение 10 мин (центрифуга Sigma 3-18K).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кремнезем образуется в гидротермальном растворе из молекул ортокремниевой кислоты, находящейся в недрах гидротермальных месторождений. После выхода раствора на поверхность его температура снижается, и он становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема, что запускает нуклеацию и поликонденсацию молекул кремнекислоты. В результате в растворе формируются коллоидные частицы гидратированного кремнезема nSiO₂ · mH₂O. Из-за диссоциации поверхностных силанольных групп SiOH и отшепления протона H⁺ поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд. Силы электростатического отталкивания препятствуют коагуляции частиц и обусловливают устойчивость коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе. В результате формируются сферические наночастицы кремнезема с радиусами 5-100 нм [10, 11].

Кроме кремнезема в растворе находятся и другие компоненты. Существует технологический подход к выделению полезных компонентов гидротермальных растворов на основе их баромембранного концентрирования. Использованный в работе концентрированный водный золь кремнезема получали из жидкой фазы гидротермальных теплоносителей (сепаратов) скважин ГеоЭС. Отделение жидкой фазы от паровой фазы двухфазного потока проводили в сепараторах ГеоЭС. Диапазон значений рН исходного сепарата 4.5–9.4, концентрации кремнезема 400–800 мг/кг, температура раствора от 20 до 90°С [11].

Установлено, что ультрафильтрационные мембраны имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1.0 без предварительного добавления коагулянтов и низкую селективность по молекулам кремнекислоты и ионам [11]. Поэтому с помощью ультрафильтрации можно получить раствор с высоким содержанием SiO₂ и низкой концентрацией примесных ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, Cl⁻. Путем разбавления золя и повторного ультрафильтрационного концентрирования добиваются снижения концентрации примесных ионов. Содержание SiO₂ в золях кремнезема при использовании ультрафильтрационных мембран было доведено авторами статьи до 100-600 г/дм³. Плотность золей была в пределах 999-1325 г/дм³, динамическая вязкость – 1–150 мПа с, радиус частиц кремнезема – 5-135 нм, дзета-потенциал частиц составлял -(32.4-42.5) мВ. Ультрафильтрация обеспечивает достаточно низкое содержание примесей и стабильность гидрозолей кремнезема вплоть до самых



Рис. 1. Распределение частиц ГНК по размерам (рН 9.4).

высоких содержаний SiO₂, которых нам удалось достичь в технологических экспериментах — до 600 г/дм³. Это соответствует степени концентрирования 1500 крат в сравнении с содержанием кремнезема в исходном гидротермальном растворе [11].

В результате проведенного исследования было vстановлено. что в основном модальный гидродинамический диаметр частиц ГНК, взятых для формирования эмульсий Пикеринга, составляет 9 нм. На рис. 1 представлено распределение по размерам наночастиц SiO₂, полученное методом линамического рассеяния света (pH 9.4). Первый пик соответствует распределению самих наночастиц, второй обусловлен образованием агрегатов в системе. При снижении рН среды до 2 частицы агрегировали в большей степени. Существенного снижения агрегативной устойчивости системы не наблюдалось, поскольку агрегаты практически полностью разбивались под действием ультразвуковой кавитации в процессе гомогенизации системы. Тем не менее, нельзя исключить, что некоторое количество небольших агрегатов остается в системе и может в дальнейшем адсорбироваться на поверхности капель масла.

Частицы ГНК гидрофильны и имеют отрицательный заряд поверхности в широком диапазоне pH (рис. 2). В связи с этим частичную гидрофобизацию их поверхности, необходимую для самосборки коллоидных частиц на каплях масла, проводили с использованием катионного ПАВ. При увеличении концентрации ЦТАБ влияние pH дисперсионной среды на ζ -потенциал наночастиц уменьшается (рис. 2). При концентрации ЦТАБ 0.1 мМ зависимость ζ -потенциала от pH среды существенно не отличается от зависимости для частиц SiO₂ без ПАВ, наблюдается лишь не-



Рис. 2. Зависимость ζ-потенциала частиц ГНК от рН дисперсионной среды без ЦТАБ (*1*) и при концентрации ЦТАБ 0.1 (*2*), 0.5 (*3*) и 1 мМ (*4*).

которое смещение кривой в сторону уменьшения отрицательного заряда поверхности. Добавление в дисперсионную среду 0.5 мМ ЦТАБ приводит к значительному снижению $|\zeta|$ – практически на 20 мВ. При концентрации ЦТАБ 1 мМ происходит смена знака поверхностного заряда частиц, ζ -потенциал во всем диапазоне рН становится положительным и его значение колеблется около +18 мВ. Это свидетельствует о формировании бислоя ПАВ на поверхности частиц. Таким образом, можно предположить, что оптимальными условиями проведения эксперимента, при которых происходит частичная гидрофобизация поверхности частиц ГНК, является концентрация ЦТАБ, равная примерно 10⁻⁴ М, и кислая среда.

Для более точного выбора условий формирования эмульсии Пикеринга была получена зависимость ζ-потенциала частиц ГНК от концентрации ЦТАБ в кислой среде (рН 2) (рис. 3). При повышении концентрации ПАВ с 0.1 до 0.5 мМ значение | Ц уменьшается, что свидетельствует об адсорбции ПАВ, а, следовательно, о частичной гидрофобизации поверхности наночастиц. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к перезарядке поверхности частиц (рис. 3). После прохождения изоэлектрической точки при 0.5 мМ ЦТАБ на поверхности частиц начинает формироваться бислой из молекул ПАВ, гидрофильные "головные группы" которых ориентированы в сторону дисперсионной среды. В результате поверхность частиц опять становится гидрофильной. Также следует отметить, что при формировании эмульсий Пикеринга в таких условиях ПАВ будет конкурировать за свободную поверхность капель масла и наночастицы будут десорбироваться в водную фазу.

С учетом результатов исследования частиц ГНК эмульсии получали с использованием в ка-



Рис. 3. Зависимость ζ-потенциала частиц ГНК от концентрации ЦТАБ при pH 2 дисперсионной среды.

честве водной фазы 0.1 мМ раствора ЦТАБ с рН 2. Сначала в качестве масляной фазы использовали модельный углеводород додекан. На капли эмульсии Пикеринга последовательно наносили полиэлектролитные слои, как указано в экспериментальной части. Показателем успешного покрытия капсулы очередным слоем полимера служили данные по изменению ζ-потенциала, представленные на рис. 4. После нанесения каждого слоя наблюдалось "переключение" (изменение знака) заряда капсулы. Низкие значения ζ-потенциала после нанесения четных слоев обусловлены желированием слоя альгината, приводящим к частичной компенсации зарядов карбоксильных групп. Однако, несмотря на наблюдающееся агрегирование капсул с верхним слоем из альгината кальция, обусловленное низким поверхностным зарядом, последующее нанесение хитозана приводило к дезагрегации капсул и успешному нанесению следующего нечетного слоя. Используемая методика позволила получить устойчивые капсулы, содержащие додекан, с толщиной оболочки до 9 биополимерных слоев.

СЭМ-изображения капсул на основе эмульсии Пикеринга демонстрируют развитую поверхность оболочек, на которой просматриваются агрегаты наночастиц (рис. 5а, 5б). В условиях вакуума капсулы из суспензии с рН 2 теряют масляное содержимое без существенного нарушения целостности оболочек (рис. 5в). При увеличении рН до 7 наблюдается разрушение большинства капсул в условиях съемки (рис. 5г). Можно заметить, что при нейтральном значении pH оболочка капсул становится менее плотной. Вероятно, это обусловлено ростом величины отрицательного поверхностного заряда частиц ГНК ($\zeta = -13$ мВ при рH 2, $\zeta = -28$ мВ при рH 7) и соответственно возрастанием электростатического отталкивания наночастиц в составе оболочки при переходе из кислой среды в нейтральную. Наблюдаемый эффект может способствовать контролируемому выходу активного вещества из капсулы при изме-



Рис. 4. Изменение ζ-потенциала капсул на основе эмульсии Пикеринга в зависимости от числа нанесенных полиэлектролитных слоев.

нении pH среды. Подобный подход использовали для высвобождения инкапсулированного модельного красителя в работе [5]: капсулы с ядром из жидкого парафина, содержащего Судан 1, и оболочкой из латексных частиц и додецилбензолсульфоната натрия с поочередно нанесенными слоями ПСС и ПДАДМАХ при pH 7 высвобождали краситель в большем количестве и быстрее, чем при pH 4.

С использованием методики, разработанной для инкапсулирования додекана, в оболочку из частиц ГНК и полиэлектролитных слоев были заключены различные растительные масла: соевое, кунжутное. 30%-ный раствор ацетата α-токоферола в масле подсолнечника и масло ши. Эти масла содержат большое количество триглицеридов высших жирных кислот (табл. 1), которые являются дифильными соединениями и проявляют поверхностную активность. Такой состав масляной фазы может влиять на формирование эмульсии Пикеринга. Однако в результате проведенных экспериментов было обнаружено, что в выбранных условиях все указанные растительные масла образуют устойчивые эмульсии Пикеринга с ГНК. При этом средний размер коллоидосом с оболочками из SiO₂ + ЦТАБ близок для додекана и растительных масел (табл. 2).

Нанесение полиэлектролитных слоев вызывает увеличение среднего размера капсул с додеканом с 4.1 до 5.1 мкм (табл. 2, строка 1, рис. 6а, 6б) при том, что размер капсул с растительными маслами практически не изменяется (табл. 2, строки 2—5, рис. 6д, 6е). Это свидетельствует о большей устойчивости капсул, содержащих триглицериды жирных кислот, которые, по-видимому, способствуют самоорганизации частиц ГНК на межфазной поверхности. Увеличение среднего размера капсул с додеканом обусловлено некоторой коалесценцией капель при отстаивании системы и



Рис. 5. СЭМ-изображения микрокапсул на основе эмульсии Пикеринга, стабилизированной ГНК, с трехслойной полимерной оболочкой в кислой среде (pH 2) при различном увеличении (a, б) и общий вид микрокапсул с трехслойной оболочкой при pH 2 (в) и 7 (г).

промывке микрокапсул в процессе нанесения полиэлектролитных слоев. Этому способствует более низкая плотность додекана по сравнению с растительными маслами, благодаря чему капли додекана быстрее всплывают и легче концентрируются в приповерхностном слое дисперсионной среды.

Среди всех образцов с растительными маслами наибольший разброс по размеру имеют капсулы, содержащие витамин Е и масло ши (табл. 2, строки 4 и 5 соответственно). В первом случае это может быть обусловлено включением в состав растительного масла 30 мас. % ацетата α -токоферола, отличающегося по поверхностным свойствам, а во втором — неравномерным переходом капель масла ши в твердое состояние в процессе формирования эмульсии.

Таб	лица 1	1.	Остатки жирных кислот,	, входящие в состав триглицеридов растительных масел, мас.	% [17]
-----	--------	----	------------------------	--	-----	----	---

Масло	Насыщенные кислоты			Ненасыщенные кислоты			
Widesio	пальмитиновая	стеариновая	арахиновая	олеиновая	линолевая	линоленовая	
Соевое	2.4-6.8	4.4-7.3	0.4-1	20-30	44-60	5-14	
Кунжутное	7.7	4.6	0.4	35-48	41-48	—	
Подсолнечное	6-9	1.6-4.6	0.7-0.9	24-40	46-72	1	
Ши	4-8.4	42-50	1.3-3.5	46-62	7-10	_	

Nº	¶∎no	Средний р до центрифу (в скобках - полидие	размер капсул угирования, мкм – коэффициент сперсности)	Средний размер капсул после центрифугирования, мкм (в скобках — наличие отслаивания масла)		
	лдро	оболочка ГНК + ЦТАБ	оболочка (ГНК + ЦТАБ)/ хитозан/альгинат кальция/хитозан	оболочка ГНК + ЦТАБ	оболочка (ГНК + ЦТАБ)/ хитозан/альгинат кальция/хитозан	
1	Додекан	4.1 (1.0)	5.1 (1.0)	13.2 (++)	5.6 (-)	
2	Кунжутное масло	4.2 (0.8)	4.3 (0.8)	7.2 (+)	4.3 (-)	
3	Соевое масло	3.5 (0.9)	3.8 (0.9)	6.8 (+)	3.7 (-)	
4	Раствор ацетата α-токоферола в подсолнечном масле	2.5 (1.0)	2.9 (1.0)	6.3 (+)	3.2 (-)	
5	Масло ши	3.2 (1.0)	3.1 (1.1)	3.9 (-)	3.3 (-)	

Таблица 2. Изменение среднего размера капсул с различным составом масляного ядра в результате нанесения полимерной оболочки и центрифугирования

Далее проводили сравнение механической устойчивости капель эмульсии и микрокапсул с полимерными оболочками, оценивая изменения в системе в результате центрифугирования при 27000g. Капли эмульсии додекана, стабилизированные ГНК + ЦТАБ, были неустойчивы к воздействию центробежных сил: их средний размер возрастал более чем в 3 раза – с 4.1 до 13.2 мкм (табл. 2, строка 1, рис. 6в) и наблюдалось отслаивание масла в системе. При инкапсулировании жидких растительных масел в такую же оболочку размер капсул увеличивался в 1.7–2.5 раза (табл. 2,

строки 2–4, рис. 6ж). Отслаивание масла при этом также происходило, но в меньшей степени, чем при инкапсулировании додекана. Заключение в оболочку из ГНК и ЦТАБ масла ши позволяет получить механически устойчивые капсулы (изменение среднего размера капель эмульсии незначительно (табл. 2, строка 5), нет отслаивания), что обусловлено отвердеванием масляного ядра. Формирование дополнительной трехслойной полимерной оболочки предотвращало коалесценцию капель и выделение масла при центрифугировании во всех образцах (табл. 2, рис. 6г, 63).



Рис. 6. Микрофотографии капсул с додеканом (верхняя строка) и с соевым маслом (нижняя строка) с оболочкой ГНК + ЦТАБ (а, д) и (ГНК + ЦТАБ)/хитозан/альгинат кальция/хитозан (б, е) до центрифугирования и с оболочкой ГНК + ЦТАБ (в, ж) и (ГНК + ЦТАБ)/хитозан/альгинат кальция/хитозан (г, з) после центрифугирования. Размер шкалы – 20 мкм.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 83 № 2 2021

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения зависимостей ζ-потенциала частиц ГНК от рН дисперсионной среды при различной концентрации ШТАБ и С-потенциала наночастиц от концентрации ЦТАБ в кислой среде выбраны условия для создания эмульсии Пикеринга: водная фаза с рН 2, содержащая 0.1 мМ ЦТАБ и 0.25 мас. % наночастиц SiO₂. На капли эмульсии с додеканом в качестве масляной фазы, стабилизированной наночастицами природного кремнезема и ПАВ, успешно нанесены до 9 полиэлектролитных слоев хитозана и альгината с желированием слоя альгината натрия ионами кальция. В оболочку из ГНК + ЦТАБ и полимерных слоев хитозана и альгината кальция инкапсулированы соевое и кунжутное масла, 30%-ный раствор ацетата α -токоферола в масле подсолнечника и масло ши. Средний размер капсул с растительными маслами составил 2.5-4.2 мкм. Было замечено, что оболочки капсул при нейтральном значении рН становятся менее плотными, чем в кислой среде, что можно объяснить более сильным электростатическим отталкиванием частиц в составе оболочки. Тем не менее, капсулы с тремя полимерными слоями выдерживали достаточно высокую нагрузку центробежных сил, что свидетельствует об эффективности использованного метода инкапсулирования.

В результате проведенного исследования показана более высокая стабильность эмульсий Пикеринга с растительными маслами по сравнению с модельным углеводородом и перспективность нанесения биополиэлектролитных слоев для повышения механической устойчивости коллоидосом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии НИЦ "Курчатовский институт" и Центра коллективного пользования ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Авторы благодарят В.В. Артемова за получение СЭМ-изображений капсул.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

В части исследования влияния pH среды на устойчивость и морфологию капсул работа выполнена при финансовой поддержке УМНИК (Договор № 13386ГУ/ 2018 от 17.07.2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Thompson K.L., Williams M., Armes S.P. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 447. P. 217.
- Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nikolaides M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. // Science. 2002. V. 298. P. 1006.
- Binks B.P., Rodrigues J.A. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 3626.
- 4. Li J., Stover H.D.H. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 15554.
- Yang F., Ma S., Zong W., Luo N., Lv M., Hu Y., Zhou L., Han X. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 51271.
- 6. Демина П.А., Григорьев Д.О., Кузьмичева Г.М., Букреева Т.В. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 142.
- 7. Паламарчук К.В., Артемов В.В., Букреева Т.В. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 3–4. С. 92.
- 8. *Kurapati R., Groth T.W., Raichur A.M. //* ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. P. 5512.
- Sharma V., Sundaramurthy A. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 508.
- Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 94. P. 681.
- 11. Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. // Nanomaterials. 2020. V. 10. 624.
- Lapin A.A., Kalayda M.L, Potapov V.V., Zelenkov V.N., Voropaeva N.L. // Int. J. Nanotechnol. 2018. V. 15. P. 422.
- Lapin A.A., Kalayda M.L, Potapov V.V., Zelenkov V.N. // Nanoscience and Nanoengineering. Novel Application / Ed. by Dement'ev V.B., Haghi A.K., Kodolov V.I. Toronto-New Jersey: AAP, 2019. P. 283.
- 14. Потапов В., Мурадов С., Сивашенко В., Рогатых С. // Наноиндустрия. 2012. Т. 33. № 3. С. 32.
- 15. Потапов В., Сивашенко В., Зеленков В. // Наноиндустрия. 2013. Т. 42. № 4. С. 18.
- 16. Зеленков В.Н., Потапов В.В. // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № 1. С. 22.
- 17. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г.* Биохимия и товароведение масличного сырья. 6-ое изд. М.: Колосс, 2012.
- Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V.I., Mohwald H. // Polym. Adv. Technol. 1998. V. 9. P. 759.