

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
НА ВЯЗКОСТЬ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН–СМЕСЬ МАСЕЛ–ВОДА© 2024 г. Н. М. Мурашова^{1,*}, Т. С. Токарева¹, Е. А. Овчинникова¹, С. В. Шулаев¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: namur_home@mail.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 16.01.2024 г.

Показано, что вязкость ламеллярных жидких кристаллов в системе лецитин–масло авокадо–масло чайного дерева–вода в диапазоне скоростей сдвига $0.01\text{--}1.0\text{ с}^{-1}$ возрастает с повышением концентрации CuO от 0.01 до 0.3 мас. % при введении как сферических наночастиц диаметром $92 \pm 3\text{ нм}$, так и субмикронных цилиндрических частиц диаметром $151 \pm 9\text{ нм}$ и длиной $268 \pm 36\text{ нм}$, при этом форма кривых течения не меняется. Диапазон изменения вязкости (по сравнению с образцом, не содержащим частицы) при температурах 25 и 37°C составлял от 1.1 до 2.1 раза для сферических наночастиц и от 1.6 до 2.9 раза для субмикронных цилиндрических. При введении наночастиц Al_2O_3 сферической формы со средним диаметром $84 \pm 32\text{ нм}$ и игольчатых наночастиц ZnO (диаметр $37 \pm 6\text{ нм}$ и длина $302 \pm 77\text{ нм}$) получены аналогичные результаты: вязкость увеличивалась в 1.1–2.0 раза по сравнению с образцом без наночастиц. В отличие от наночастиц введение микрочастиц CuO (диаметр $31.2 \pm 3.6\text{ мкм}$) практически не влияло на вязкость композиции.

DOI: 10.56304/S1992722323600885

ВВЕДЕНИЕ

Лиотропные жидкие кристаллы (ЖК), образованные липидами природного происхождения, являются перспективными наноструктурированными носителями лекарственных веществ. Достоинством лиотропных ЖК-фаз как систем для адресной доставки биологически активных веществ является возможность совмещения в их составе липофильных и гидрофильных компонентов. Чаще всего ЖК-носители на основе биосовместимых липидов предлагаются для трансдермального введения лекарственных веществ и нанесения их на кожу и слизистые оболочки [1–4].

Лецитин – поверхностно-активное вещество (ПАВ) природного происхождения, основной липидный компонент клеточных мембран. Лецитин аналогично другим ПАВ способствует трансдермальному переносу лекарственных веществ за счет разрыхления рогового слоя эпидермиса [5]. Наряду с хорошо известными липосомами [6], лецитиновыми органогелями, построенными из обратных цилиндрических мицелл [7], и микроэмульсиями в системах лецитин–дополнительное ПАВ–масло–вода [8] лиотропные ЖК на основе лецитина могут использоваться при разработке лекарственных препаратов и косметиче-

ских средств для нанесения на кожу и слизистые оболочки.

В тройных системах лецитин–масло–вода при комнатной температуре возможно формирование ламеллярной, обратной гексагональной и других ЖК-мезофаз. В системе соевый лецитин–циклогексан–вода при 25°C определены области существования нескольких ЖК-фаз – ламеллярной, обратной гексагональной, обратной кубической, обратной анизотропной нематической [9]. Для системы соевый лецитин–изооктан–вода показаны равновесия с участием обратной гексагональной фазы; в аналогичной системе соевый лецитин–декан–вода наблюдаются широкая область существования ламеллярной мезофазы и отсутствие обратной гексагональной [10]. В системе соевый лецитин–соевое масло–вода при комнатной температуре показана только область существования ламеллярных жидких кристаллов (ЛЖК) в углу фазовой диаграммы, обогащенном лецитином [11]. Широкая область существования ламеллярной ЖК-мезофазы отмечена в четырехкомпонентной системе лецитин–пропиленгликоль–вазелиновое масло–вода при 25°C [12].

Ламеллярные мезофазы лецитина могут использоваться как носители лекарственных веществ различной природы. Для трансдермальной

доставки аскорбилпальмитата предложены ЛЖК в системе лецитин—Tween 80—изопропилмиристат—вода [13]. ЛЖК в системе лецитин—пропиленгликоль—вазелиновое масло—вода могут использоваться для доставки компонента антивозрастной косметики ацетилгексапептида-3 [14]. Была предложена композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ в форме ЛЖК, в состав которой входят фосфолипидный концентрат с содержанием лецитина 22 мас. %, растительное масло, эфирное масло и вода [15, 16]. На основе ламеллярной мезофазы в системе лецитин—масло авокадо—масло чайного дерева—вода были разработаны ранозаживляющие средства, содержащие в качестве активного компонента метилурацил или белково-пептидный водный экстракт из иммунокомпетентных органов свиньи [17, 18].

ЖК-мезофазы, в том числе полученные в системе лецитин—масло авокадо—масло чайного дерева—вода, могут служить носителями для лекарственных веществ, применяемых в виде микро- и наночастиц. Благодаря высокой вязкости ЖК и наличию в их составе ПАВ агрегация и седиментация частиц могут быть существенно замедлены, что повысит стабильность композиции. Например, при расчете по уравнению Стокса время оседания на 1 см частицы CuO диаметром 100 нм в ЖК-матрице с вязкостью 7000 Па·с (это вязкость, характерная для ЖК в системе лецитин—масло авокадо—масло чайного дерева—вода при низких скоростях сдвига [16]) составляет 5.6×10^{12} с (примерно 177 тыс. лет).

Наночастицы металлов и их оксидов, в том числе CuO, обладают антимикробными свойствами и рассматриваются в настоящее время как альтернатива традиционным антибиотикам [19], а также как противовирусные средства [20]. Наночастицы меди размером 65 нм, стабилизированные в гидрогеле на основе метилцеллюлозы, успешно использованы для создания ранозаживляющих композиций с антибактериальными свойствами [21]. Запатентован состав мази с ранозаживляющим эффектом и антимикробным действием, которая содержит наночастицы меди с оксидной оболочкой. Препарат представляет собой диспергированную в гидрогеле на основе метилцеллюлозы суспензию наночастиц меди, покрытых оксидной оболочкой. Например, показано успешное использование наночастиц меди размером 33.8–103 нм и с толщиной оксидной пленки 6–10 нм, содержащих 67–96% кристаллической меди и 4–33% CuO [22].

Для разработки ранозаживляющих и антимикробных средств можно использовать наночастицы оксида меди(II), введенные в ЖК-матрицу. В отличие от наночастиц меди, CuO химически стабилен, не окисляется, поэтому его удобнее полу-

чать, хранить и применять. Аналогично наночастицам металлической меди наночастицы оксида меди(II) обладают антибактериальной и противогрибковой активностью. Например, была показана дозозависимая антимикробная активность наночастиц CuO со средним диаметром 23 нм в отношении таких бактерий, как *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* [23]. Продемонстрирована антибактериальная и противогрибковая активность наночастиц CuO размером 10–16 нм в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* и микроскопических грибов *Candida albicans* и *Saccharomyces cerevisiae* [24].

Наночастицы оксида цинка также могут входить в состав антимикробных и ранозаживляющих препаратов. Для них была показана антимикробная активность в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* и *E. coli*, что позволяет рассматривать наночастицы ZnO как эффективное средство для борьбы с антибиотикорезистентными микроорганизмами [25]. Для этих же целей могут использоваться нанокомпозиты, состоящие из оксидов различных металлов, в том числе ZnO—CuO [26].

Известно, что введение неорганических наночастиц в ЛЖК с целью создания функционального наноматериала приводит к изменению как свойств введенных частиц (например, оптических), так и свойств всей ЖК-системы [27]. При введении наночастиц в ЖК-матрицу даже в концентрациях менее 0.1 мас. % возможно увеличение вязкости композиции. Например, показано, что введение наночастиц оксида железа(III) диаметром 10–20 нм в концентрациях 0.001–0.1 мас. % приводило к повышению вязкости ЛЖК в системах лецитин—вода и лецитин—додекан—вода в диапазоне скоростей сдвига 5.6–300 с⁻¹ на 35–60 и 15–20% соответственно, в то время как введение микрочастиц размером 1–5 мкм не влияло на вязкость образцов [28].

Цель настоящей работы — анализ влияния частиц оксида меди различного размера, а также наночастиц оксидов цинка и алюминия на вязкость ЖК-композиции в системе лецитин—масло авокадо—масло чайного дерева—вода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения ЖК использовали соевый лецитин “Мослецитин” (ООО “Витапром”, Россия), который содержит 97 мас. % фосфолипидов, в том числе 22 мас. % фосфатидилхолина (лецитина), масло авокадо (*Persea gratissima*) и масло чайного дерева (*Melaleuca alternifolia*) (ООО “Ботаника”, Россия). Бидистиллированная вода бы-

ла получена с помощью бидистиллятора GFL 2104 (GFL, Германия).

В работе использовали микрочастицы, субмикронные частицы и наночастицы оксида меди(II), а также наночастицы оксида цинка и оксида алюминия.

В качестве микрочастиц использовали порошок CuO квалификации “ч” (ООО “Русский химик”) со средним размером частиц 31 ± 4 мкм и формой, близкой к сферической. Определение размера микрочастиц CuO проводили методом оптической микроскопии с помощью микроскопа “Axiostar plus” (Zeiss, Германия).

Субмикронные частицы CuO получали прокаливанием гидрозоля оксида меди при 600°C. Гидрозоли оксида меди(II) получали пептизацией осадков, образовавшихся в результате гидролиза нитрата меди(II) в присутствии гидроксида натрия согласно методике [29].

Наночастицы оксида меди (не менее 99,8 мас. % оксидных фаз CuO и Cu₂O) и оксида алюминия (не менее 95 мас. % α -Al₂O₃) были получены в ООО “Передовые порошковые технологии” (Россия). Наночастицы оксида цинка (98% основного вещества) получены в компании “oschv.ru” (Россия). Согласно информации производителей наночастицы указанных оксидов получали методом электрического взрыва проводника в кислородсодержащей атмосфере.

Исследование наночастиц CuO, ZnO и Al₂O₃ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева при РХТУ им. Д.И. Менделеева, использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV (JEOL, Япония). Для определения среднего диаметра использовали программу для анализа и обработки изображений ImageJ.

Водную дисперсию нано- и микрочастиц получали следующим образом: в емкость вносили расчетное количество частиц и воды, добавляли лецитин в количестве 0,1 мас. % для стабилизации дисперсии, затем диспергировали с помощью погружного ультразвукового диспергатора УЗД1-0,1/22 с частотой 22 кГц и мощностью 10 Вт в течение 3 мин. Чтобы избежать агрегации и седиментации частиц, полученную дисперсию сразу вводили в состав водной части ЖК при интенсивном механическом перемешивании образца.

Для получения образцов ЖК в одну емкость вносили половину от расчетного количества лецитина и нужное количество воды или водной дисперсии нано- или микрочастиц и механически перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Во вторую емкость вносили половину от расчетного количества лецитина, добавляли нужное количество масла авокадо и эфирного

масла чайного дерева и механически перемешивали 3 ч при температуре 37°C в закрытом сосуде. Затем содержимое обеих емкостей соединяли и механически перемешивали до получения однородного образца в течение 30–50 мин. Гомогенность образца и наличие ЛЖК-структуры контролировали с помощью поляризационного оптического микроскопа “Axiostar plus” (Zeiss, Германия) при комнатной температуре.

Микрофотографии образцов ЖК получали при комнатной температуре с помощью поляризационного оптического микроскопа “Axiostar plus” (Zeiss, Германия) при скрещенных поляризаторах.

Измерение динамической вязкости ЖК проводили при помощи ротационного вискозиметра (реометра) Haake Viscotester iQ, измерительное устройство типа “коаксиальные цилиндры” CC25 DIN/Ti (Thermo Fisher Scientific, США). Измерения вязкости проводили при температурах 25 и 37°C в диапазоне скоростей сдвига 0,01–1,0 с⁻¹ при возрастании скорости сдвига. Перед измерением образец термостатировали в течение 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние наночастиц оксида меди(II) в концентрации от 0,01 до 0,3 мас. % на динамическую вязкость ЖК в системе лецитин–масло авокадо–масло чайного дерева–вода. Согласно данным СЭМ частицы имели форму, близкую к сферической, и средний диаметр 92 ± 3 нм (рис. 1).

Наночастицы вводили в виде водной дисперсии в ходе получения ЖК. Состав ЖК-матрицы, мас. %: лецитин – 57,7, масло авокадо – 8,2, масло чайного дерева – 4,1, водная дисперсия частиц CuO – 30,0. Этот состав был выбран исходя из результатов предыдущих исследований [16, 30], он обеспечивает получение образцов с хорошо воспроизводимыми свойствами, стабильных в широком диапазоне концентраций добавленных биологически активных веществ. Согласно оптической поляризационной микроскопии все полученные образцы имели текстуру, характерную для ЛЖК. Пример микрофотографии образца, содержащего 0,1 мас. % наночастиц CuO, представлен на рис. 2.

Получены зависимости вязкости от скорости сдвига (кривые течения) образцов ЖК, содержащих 0,01, 0,03, 0,1 и 0,3 мас. % наночастиц, и контрольного образца, не содержащего наночастицы (рис. 3). Для измерения были выбраны температуры 25°C как температура хранения и 37°C как температура использования при нанесении мази на кожу.

Вязкость изученных образцов ЖК снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига (рис. 3), что соответствует псевдопластическим неньюто-

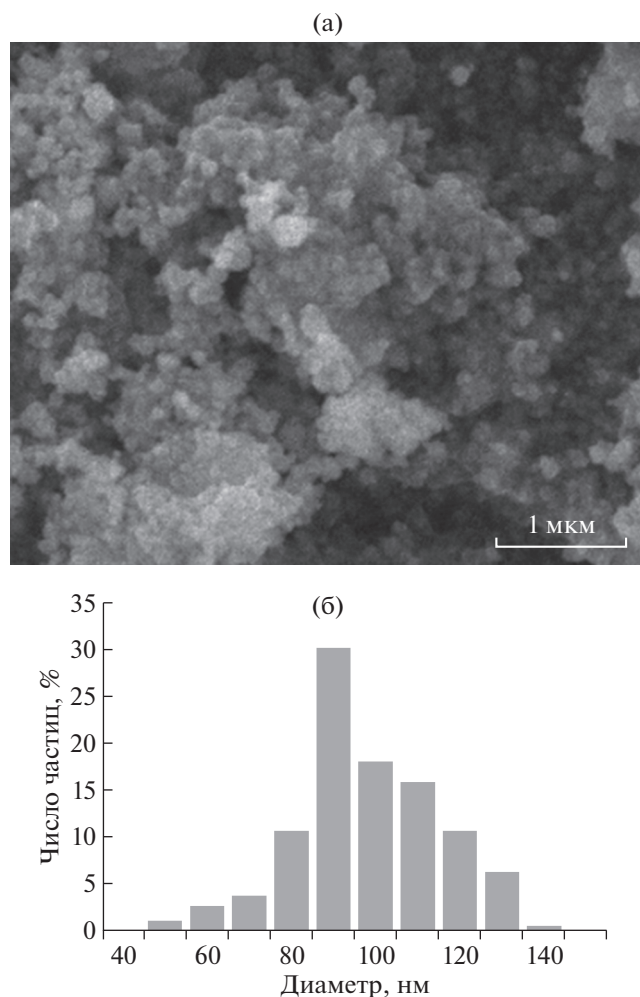


Рис. 1. СЭМ-изображение (а) и распределение по диаметрам (б) наночастиц оксида меди(II).

новским жидкостям. Такие кривые течения характерны для неориентированных ЖК [31]. Введение наночастиц форму кривых течения практически не меняло. При обеих выбранных температурах наблюдается сходное влияние наночастиц на вязкость: с ростом концентрации CuO от 0.01 до 0.3 мас. % вязкость образцов возрастает в среднем для исследованного диапазона скоростей сдвига от 1.1 до 1.6 раза при 25°C и от 1.7 до 2.1 раза при 37°C (табл. 1).

Таблица 1. Рост вязкости образцов при введении наночастиц CuO (средний диаметр 92 ± 3 нм) в диапазоне скоростей сдвига $0.01\text{--}1.0\text{ с}^{-1}$

Концентрация CuO, мас. %	0.01	0.03	0.1	0.3
Рост вязкости по сравнению с контролем при 25°C, разы	1.1	1.4	1.6	1.6
Рост вязкости по сравнению с контролем при 37°C, разы	1.7	1.7	1.9	2.1

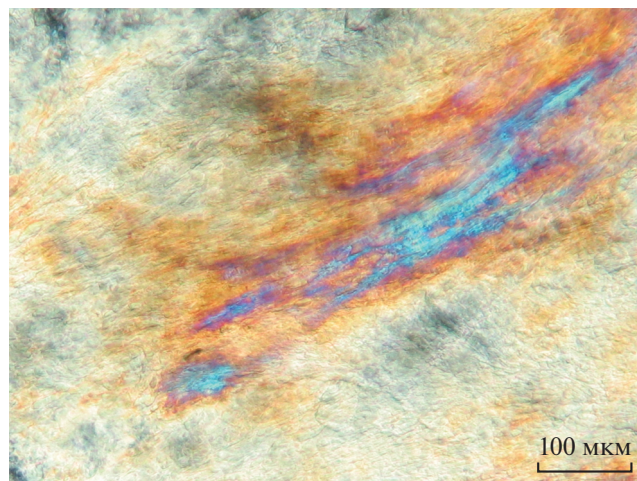


Рис. 2. Микрофотография (оптическая поляризационная микроскопия, скрещенные поляризаторы) образца жидких кристаллов, содержащего 0.1 мас. % наночастиц CuO размером 92 ± 3 нм.

Для сравнения исследовали влияние на вязкость ЖК субмикронных частиц CuO, имеющих цилиндрическую форму со средним диаметром 151 ± 9 нм и среднюю длину 268 ± 36 нм (рис. 4). Состав ЖК-матрицы и способ введения субмикронных частиц были такие же, что и в описанном выше эксперименте с наночастицами. Согласно оптической поляризационной микроскопии все полученные образцы имели текстуру, характерную для ЛЖК. На рис. 5 представлены кривые течения при 25°C образцов ЖК, содержащих различные количества CuO. Аналогичные кривые были получены для температуры 37°C.

Вязкость ЖК-образцов, содержащих субмикронные частицы CuO, снижалась в сотни раз с увеличением скорости сдвига. Кривые течения, как и в предыдущем эксперименте, соответствуют неньютоновским псевдопластическим жидкостям. Введение субмикронных частиц практически не меняло форму кривых течения, но приводило к возрастанию вязкости (рис. 5). С увеличением концентрации субмикронных частиц от 0.01 до 0.3 мас. % наблюдался рост вязкости образцов (табл. 2) аналогично результатам, полученным для наночастиц (табл. 1).

Таким образом, показано, что вязкость ЛЖК в системе лецитин—масло авокадо—масло чайного дерева—вода возрастает с повышением концентрации CuO от 0.01 до 0.3 мас. % при введении как сферических наночастиц диаметром 92 ± 3 нм, так и цилиндрических частиц диаметром 151 ± 9 нм и длиной 268 ± 36 нм. Для частиц CuO цилиндрической формы влияние на вязкость было выражено несколько сильнее, чем для сферических. Например, введение сферических наночастиц CuO в концентрации 0.3 мас. % увеличивало вязкость по

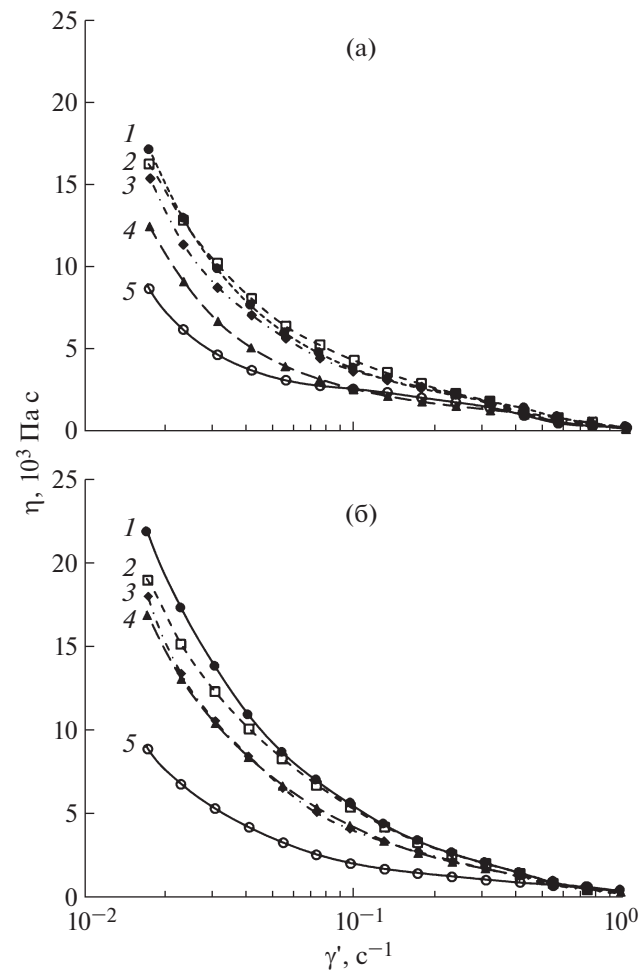


Рис. 3. Кривые течения жидких кристаллов, содержащих наночастицы CuO со средним диаметром 92 ± 3 нм. Концентрация CuO, мас. %: 1 – 0.3, 2 – 0.1, 3 – 0.03, 4 – 0.01, 5 – 0.0. $T = 25$ (а), 37°C (б).

сравнению с контрольным образцом в среднем в 1.6 раза при 25°C и в 2.1 раза при 37°C , а введение цилиндрических субмикронных частиц в той же концентрации увеличивало вязкость по сравнению с контрольным образцом в среднем в 2.0 раза при 25°C и в 2.6 раза при 37°C (табл. 1, 2).

Провели сравнение влияния на вязкость ЖК частиц CuO разного размера: наночастиц диаметром 92 ± 3 нм, субмикронных частиц диаметром 151 ± 9 нм и длиной 268 ± 36 нм и микрочастиц диаметром 31.2 ± 3.6 мкм. Все образцы имели текстуру, характерную для ЛЖК. На рис. 6 представлены кривые течения образцов, содержащих частицы CuO разного размера в концентрации 0.1 мас. % при 25°C .

Введение микрочастиц незначительно, не более чем на 25–30%, увеличивало вязкость композиции только на начальном участке кривой течения при скоростях сдвига менее 0.1 c^{-1} ; в дальнейшем разница в вязкости не превышала 10%, что

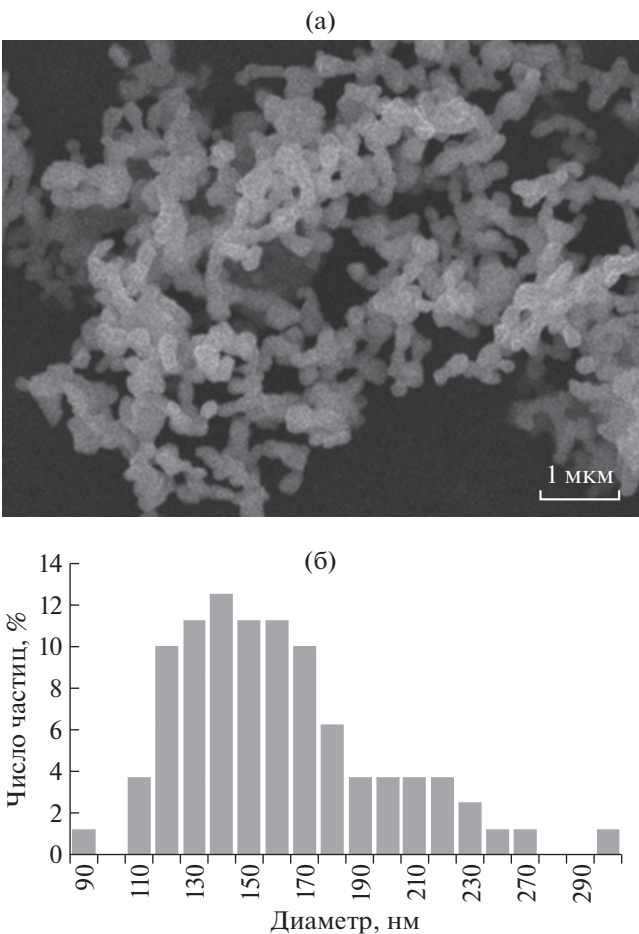


Рис. 4. СЭМ-изображение (а) и распределение по диаметрам (б) субмикронных частиц оксида меди(II).

сопоставимо с погрешностью эксперимента. При введении субмикронных и наноразмерных частиц наблюдалось существенное возрастание вязкости, при скоростях сдвига менее 0.1 c^{-1} вязкость возрастала в 2.0–2.5 раза (рис. 6). Таким образом, продемонстрирован размерный эффект при влиянии частиц CuO на вязкость ЖК-композиции в системе лецитин–масло авокадо–масло чайного дерева–вода при низких скоростях сдвига: в концентрации порядка десятых долей массовых процентов микрочастицы на вязкость практически

Таблица 2. Рост вязкости образцов при введении субмикронных частиц CuO (средний диаметр 151 ± 9 нм, средняя длина 268 ± 36 нм) в диапазоне скоростей сдвига $0.01\text{--}1.0 \text{ c}^{-1}$

Концентрация CuO, мас. %	0.01	0.03	0.1	0.3
Рост вязкости по сравнению с контролем при 25°C , разы	1.6	1.9	2.2	2.0
Рост вязкости по сравнению с контролем при 37°C , разы	1.9	2.0	2.9	2.6

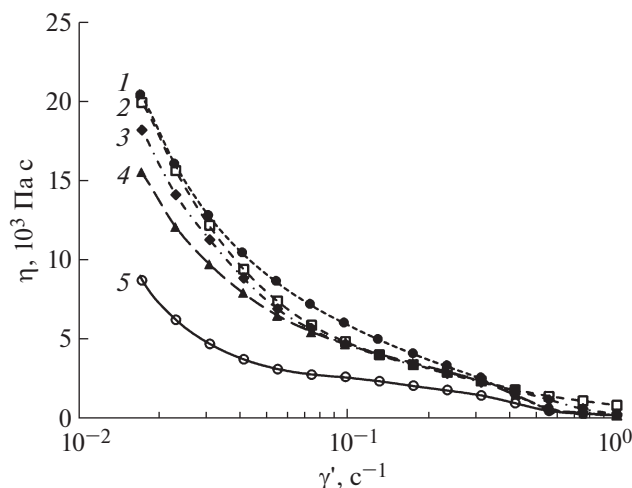


Рис. 5. Кривые течения жидких кристаллов, содержащих субмикронные частицы CuO (средний диаметр 151 ± 9 нм, средняя длина 268 ± 36 нм). Концентрация CuO, мас. %: 1 – 0.3, 2 – 0.1, 3 – 0.03, 4 – 0.01, 5 – 0.0. $T = 25^\circ\text{C}$.

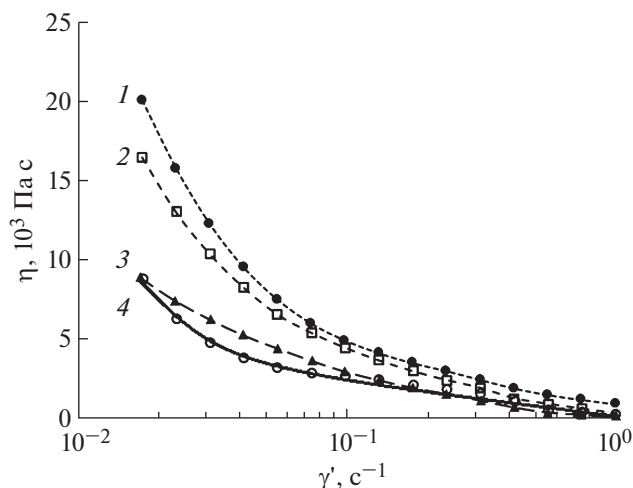


Рис. 6. Кривые течения жидких кристаллов, содержащих частицы CuO различного размера и формы: 1 – диаметр 151 ± 9 нм и длина 268 ± 36 нм, цилиндрические; 2 – диаметр 92 ± 3 нм, сферические; 3 – диаметр 31.2 ± 3.6 мкм, сферические; 4 – контрольный образец. Концентрация CuO 0.1 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

не влияют, а субмикронные и наноразмерные частицы ее увеличивают. Аналогичный размерный эффект был показан ранее для наночастиц Fe_2O_3 : введение микрочастиц в ЛЖК лецитина на вязкость не влияло (значения вязкости были в пределах погрешности измерения), а введение наночастиц диаметром 10–20 нм в концентрации 0.1 мас. % увеличивало вязкость образцов примерно в 1.5 раза при скоростях сдвига $5\text{--}50\text{ с}^{-1}$ [28].

Полученные результаты по влиянию наночастиц оксида меди на вязкость ЖК лецитина были дополнены исследованием влияния наночастиц оксида цинка и оксида алюминия. Использовали наночастицы Al_2O_3 сферической формы со средним диаметром 84 ± 32 нм (рис. 7) и наночастицы ZnO преимущественно игольчатой формы диаметром 37 ± 6 нм и длиной 302 ± 77 нм (рис. 8). Аналогично условиям эксперимента с наночастицами CuO получены кривые течения образцов при температурах 25 и 37°C и при концентрациях наночастиц 0.01, 0.1 и 0.3 мас. %. Согласно результатам оптической поляризационной микроскопии все образцы имели текстуру, характерную для ЛЖК. На рис. 9 представлены кривые течения при 25°C для ЖК с наночастицами Al_2O_3 (рис. 9а) и наночастицами ZnO (рис. 9б).

Форма полученных кривых течения (рис. 9) такая же, как и при введении наночастиц CuO (рис. 3), она соответствует неньютоновским псевдопластическим жидкостям. С повышением концентрации наночастиц наблюдается рост вязкости образцов. Данные по влиянию на вязкость ЖК наночастиц оксида алюминия и оксида цинка в сравнении с данными для наночастиц CuO приведены в табл. 3. В целом получается, что ре-

зультаты по росту вязкости ЖК в системе лецитин–смесь масел–вода при введении оксидных наночастиц в концентрациях в десятые и сотые доли массовых процентов воспроизводятся для наночастиц различного размера, различной формы, при разных температурах и при использовании оксидов различных металлов, если оксиды являются химически инертными по отношению к компонентам ЖК-матрицы.

Отметим, что размеры использованных сферических наночастиц CuO и Al_2O_3 различаются незначительно, они находятся в диапазоне 80–90 нм. Их влияние на вязкость ЛЖК выражено сходным образом. Например, при 25°C при концентрации 0.01 мас. % наблюдается рост вязкости по сравнению с контрольным образцом, не содержащим наночастиц, в среднем в 1.1 раза, при концентрации 0.1 мас. % – в 1.6 раза, при концентрации 0.3 мас. % – в 1.5–1.6 раза. Исходя из полученных данных можно предположить, что введение сферических наночастиц оксидов металлов диаметром 70–100 нм в концентрациях 0.1–0.3 мас. % будет приводить к росту вязкости ЛЖК в системах лецитин–масло–вода при низких скоростях сдвига примерно в 1.5–1.8 раза при 25°C независимо от того, оксид какого металла был использован (если он химически инертен по отношению к лецитину и другим компонентам ЖК).

Для более тонких (диаметр 37 ± 6 нм) и длинных (длина 302 ± 77 нм) игольчатых наночастиц ZnO при 25°C наблюдался рост вязкости в 1.3, 1.4 и 1.7 раза при концентрациях 0.01, 0.1 и 0.3 соответственно, а для цилиндрических частиц CuO с большим диаметром (диаметр 151 ± 9 нм, длина 268 ± 36 нм) – в 1.6, 2.2 и 2.0 раза. В то же время

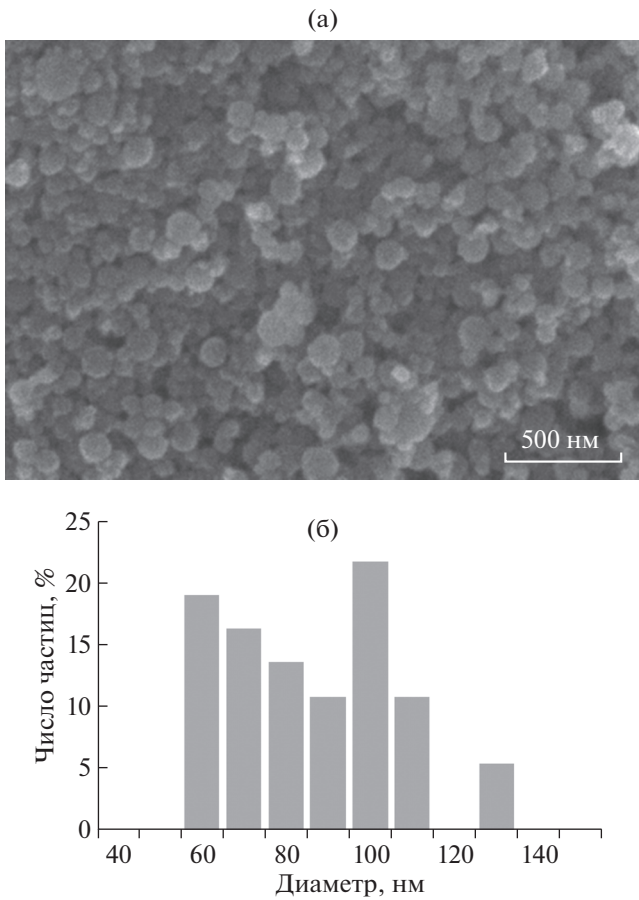


Рис. 7. СЭМ-изображение (а) и распределение по диаметрам (б) наночастиц оксида алюминия.

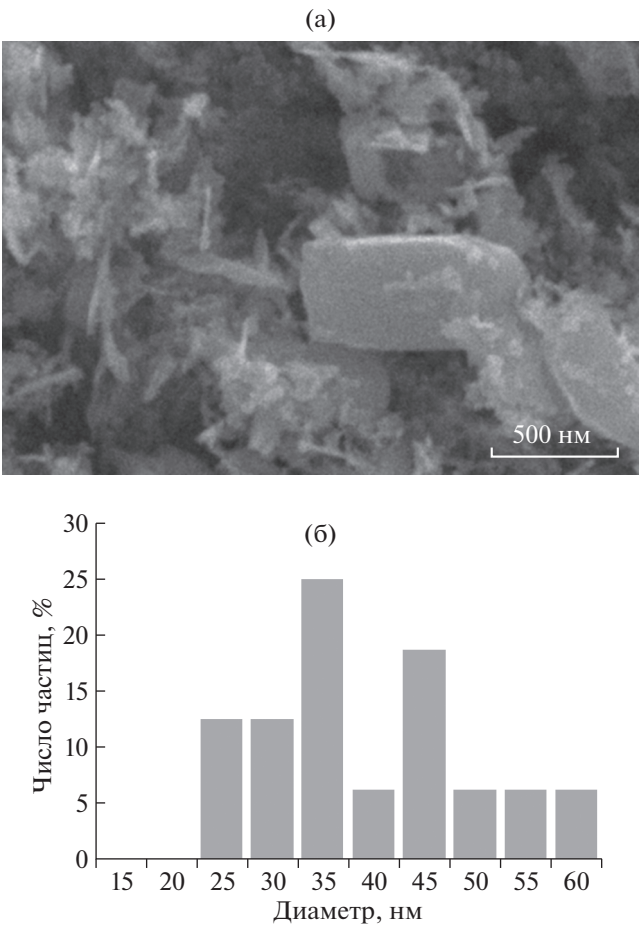


Рис. 8. СЭМ-изображение (а) и распределение по диаметрам (б) наночастиц оксида цинка.

при температуре 37°С рост вязкости при введении игольчатых наночастиц ZnO был менее выражен, чем для сферических наночастиц CuO (табл. 3). Поэтому сделать заключение о влиянии формы наночастиц на рост вязкости образцов пока не представляется возможным.

Можно предложить следующий возможный механизм влияния наночастиц оксидов металлов на вязкость ЛЖК лецитина (рис. 10). Толщина

липидного бислоя в ЛЖК в системе лецитин–вода составляет ~3.5 нм, толщина полярной части между бислоями (вода и полярные “головы” молекул лецитина) в зависимости от содержания воды варьируется в диапазоне 1.5 до 3.5 нм [32]. Можно предположить, что для ЛЖК в системе лецитин–смесь масел–вода толщина липидной части увеличится еще на 1.0–1.5 нм, поскольку объем масла в составе изученных образцов примерно

Таблица 3. Рост вязкости образцов при введении наночастиц Al₂O₃, ZnO и CuO в диапазоне скоростей сдвига 0.01–1.0 с^{–1}

Концентрация, мас. %	Изменение вязкости (в разы) при введении наночастиц					
	CuO		ZnO		Al ₂ O ₃	
	25°С	37°С	25°С	37°С	25°С	37°С
0.01	1.1	1.7	1.3	1.4	1.1	1.1
0.1	1.6	1.9	1.4	1.8	1.6	1.3
0.3	1.6	2.1	1.7	2.0	1.5	1.5
Форма и размер наночастиц, нм	Сферическая, диаметр 92 ± 3		Игольчатая, диаметр 37 ± 6, длина 302 ± 77		Сферическая, диаметр 84 ± 32	

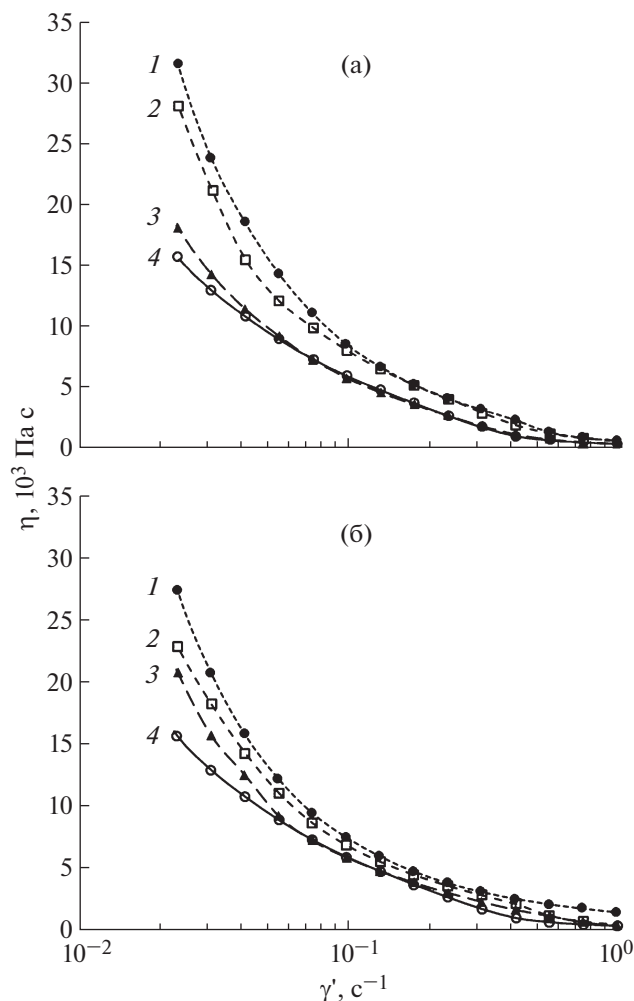


Рис. 9. Кривые течения жидких кристаллов, содержащих наночастицы Al_2O_3 сферической формы с диаметром 84 ± 32 нм (а), ZnO игольчатой формы диаметром 37 ± 6 нм и длиной 302 ± 77 нм (б). Концентрация оксидов, мас. %: 1 – 0.3, 2 – 0.1, 3 – 0.01, 4 – 0.0. $T = 25^\circ\text{C}$.

в 2 раза меньше, чем объем воды. В целом получается, что период укладки бислоев не превышает 10 нм, а диаметр введенных наночастиц в несколько раз больше, чем это расстояние. Лецитин – это ПАВ, его молекулы будут адсорбироваться на поверхности наночастиц. Значит, наночастицы, окруженные адсорбированными на них молекулами лецитина, будут находиться между несколькими бислоями, играя роль “мостиков”, укрепляющих пространственную структуру при воздействии сдвиговых нагрузок, возникающих вдоль бислоев при течении образца при низких скоростях сдвига. Поэтому, даже находясь в концентрациях в десятые и сотые доли массовых процентов, т.е. занимая тысячные и десятитысячные доли от объема образца, наночастицы оксидов металлов с размером в десятки нанометров могут

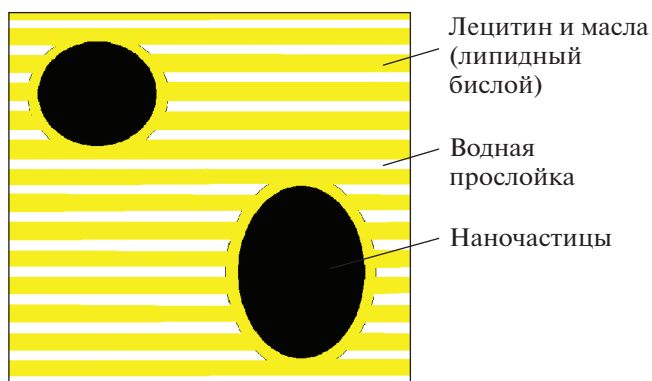


Рис. 10. Схема расположения наночастиц в составе ламеллярных жидких кристаллов.

существенно увеличивать вязкость ЛЖК кристаллов при низких скоростях сдвига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние частиц оксида меди различного размера (наноразмерных, субмикронных и микронных), а также наночастиц оксидов цинка и алюминия на вязкость жидких кристаллов ламеллярного строения в системе лецитин–масло авокадо–масло чайного дерева–вода.

Показано, что вязкость ламеллярных жидких кристаллов в системе лецитин–масло авокадо–масло чайного дерева–вода возрастает при низких скоростях сдвига с повышением концентрации CuO от 0.01 до 0.3 мас. % при введении как сферических наночастиц диаметром 92 ± 3 нм, так и цилиндрических частиц диаметром 151 ± 9 нм и длиной 268 ± 36 нм, при этом форма кривых течения не меняется. Например, при введении 0.1 мас. % наночастиц CuO наблюдался рост вязкости образцов в диапазоне скоростей сдвига $0.01\text{--}1.0\text{ с}^{-1}$ в среднем в 1.6 раза при 25°C и в 1.9 раза при 37°C . Для цилиндрических субмикронных частиц в концентрации 0.1 мас. % рост вязкости составил в среднем в 2.2 и в 2.9 раза при температуре 25 и 37°C соответственно. При введении наночастиц Al_2O_3 сферической формы со средним диаметром 84 ± 32 нм и игольчатых наночастиц ZnO (диаметр 37 ± 6 нм и длина 302 ± 77 нм) были получены аналогичные результаты по росту вязкости. Например, при концентрации наночастиц 0.1 мас. % наблюдался рост вязкости жидких кристаллов в 1.6 раза для Al_2O_3 и в 1.4 раза для ZnO при 25°C . В отличие от наночастиц введение микрочастиц CuO (диаметр 31.2 ± 3.6 мкм) незначительно, не более чем на 25–30%, увеличивало вязкость композиции только при скоростях сдвига менее 0.1 с^{-1} ; а при скоростях сдвига $0.1\text{--}1.0\text{ с}^{-1}$ разница в вязкости не превышала 10%.

Таким образом, результаты по росту вязкости жидких кристаллов в системе лецитин–смесь ма-

сел—вода при введении оксидных наночастиц в концентрациях в десятки и сотые доли массовых процентов воспроизводятся для наночастиц различного размера, различной формы, при разных температурах и при использовании оксидов различных металлов, которые являются химически инертными по отношению к лецитину и другим компонентам жидких кристаллов. Поэтому при разработке медицинских средств на основе ламеллярных жидких кристаллов лецитина, содержащих наночастицы оксидов металлов, необходимо учитывать влияние вводимых наночастиц на вязкость всей композиции.

Работа выполнена за счет средств бюджета Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajabalaya R., Musa M.N., Kifli N., David S.R. // *Drug Des. Dev. Ther.* 2017. V. 11. P. 393. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S103505>
2. Rapalli V.K., Waghule T., Hans N. et al. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 315. P. 113771. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113771>
3. Bala R., Sindhu R.K., Kaundle B. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1245. P. 131117. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131117>
4. Chavda V.P., Dawre S., Pandya A. et al. // *J. Control. Release.* 2022. V. 349. P. 533. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.06.062>
5. Кузнецова Е.Г., Рыжикова В.А., Саломатина Л.А., Севастьянов В.И. // *Вестник трансплантологии и искусственных органов.* 2016. Т. 18. № 2. С. 152. <https://doi.org/10.15825/1995-1191-2016-2-152-162>
6. Краснопольский Ю.М., Григорьева А.С., Кацай А.Г. и др. // *Российские нанотехнологии.* 2017. Т. 12. № 7–8. С. 132. <https://doi.org/10.1134/S1995078017040139>
7. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. // *Российские нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 7–8. С. 5. <https://doi.org/10.1134/S199507801504014X>
8. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Гагуева Л.А. // *Российские нанотехнологии.* 2023. Т. 18. № 2. С. 253. <https://doi.org/10.1134/S2635167623700143>
9. Angelico R., Ceglie A., Olsson U., Palazzo G. // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 5. P. 2124. <https://doi.org/10.1021/la9909190>
10. Angelico R., Ceglie A., Colafemmina G. et al. // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 3. P. 619. <https://doi.org/10.1021/la035603d>
11. Lei L., Ma Y., Kodali D.R. et al. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003. V. 80. № 4. P. 383. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0708-y>
12. Саутина Н.В., Губайдуллин А.Т., Галиметдинов Ю.Г. // *Журн. прикл. химии.* 2017. Т. 90. № 11. С. 1482. <https://doi.org/10.1134/S1070427217110106>
13. Gosenca M., Bester-Rogac M., Gasperlin M. // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2013. V. 50. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2013.04.029>
14. Саутина Н.В., Мифтахова Э.М., Силахина К.В., Галиметдинов Ю.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. № 5. С. 24. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196205.5772>
15. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. // *Российские нанотехнологии.* 2019. Т. 14. № 1–2. С. 69. <https://doi.org/10.1134/S1995078019010075>
16. Мурашова Н.М., Новикова А.А. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2022. Т. 22. № 2. С. 32. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2022.2.32>
17. Федулова Л.В., Мурашова Н.М., Василевская Е.Р. и др. // *Биофармацевтический журнал.* 2019. Т. 11. № 5. С. 19.
18. Basov A., Fedulova L., Vasilevskaya E. et al. // *Saudi J. Biol. Sci.* 2021. V. 28. № 3. P. 1826. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.028>
19. Mir S.A., Shrotriya V., Al-Muhimeed T.I. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 150. P. 110503. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110503>
20. Захарова О.В., Васюкова И.А., Гусев А.А. // *Российские нанотехнологии.* 2023. Т. 18. № 2. С. 160. <https://doi.org/10.1134/S2635167623700027>
21. Богословская О.А., Ольховская И.П., Овсянникова М.Н. и др. // *Российские нанотехнологии.* 2022. Т. 17. № 2. С. 243. <https://doi.org/10.1134/S2635167622020045>
22. Богословская О.А., Рахметова А.А., Глущенко Н.Н. и др. *Препарат, ускоряющий ранозаживление.* Пат. 2460532 (Россия). 2011.
23. Ahamed M., Alhadlaq H., Majeed Khan M.A., Karuppi-ah P. // *J. Nanomater.* 2014. P. 637858. <https://doi.org/10.1155/2014/637858>
24. Atri A., Echabaane M., Bouzidi A. et al. // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 2. P. e13484. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13484>
25. Nair S., Sasidharan A., Rani D.V.V. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. M.* 2009. V. 20. P. 235. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3548-5>
26. Мелешко А.А., Афиногенова А.Г., Афиногенов Г.Е. и др. // *Инфекция и иммунитет.* 2020. Т. 10. № 4. С. 639. <https://doi.org/10.15789/2220-7619-AIA-1512>
27. Constantin D., Davidson P. // *ChemPhysChem.* 2014. V. 15. P. 1270. <https://doi.org/10.1002/cphc.201301187>
28. Мурашова Н.М., Дамбиева А.А., Юртов Е.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. № 5. С. 41. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165905.5330>
29. Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. // *Коллоидный журн.* 2011. Т. 73. № 2. С. 279. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11010200>
30. Мурашова Н.М., Королева Е.А., Токарева Т.С., Шулаев С.В. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2023. Т. 23. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2023.1.5>
31. Кирсанов Е.А. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2011. № 4. С. 110.
32. Щипунов Ю.А. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 4. С. 328. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n04ABEH000253>