
**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 54.03;54.05

**ВЛИЯНИЕ ВОЛНОВЫХ РЕЗОНАНСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ
НАНОЧАСТИЦ КРАХМАЛА****© 2023 г. С. Р. Ганиев^а, В. П. Касилов^а, О. Н. Кислогубова^{а,*},
О. А. Бутикова^а, Н. Е. Кочкина^{а,б}**^а*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия*^б*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия***e-mail: kobjakovinka@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 20.08.2023 г.

В статье изучено влияние волновых резонансных воздействий на седиментационную устойчивость дисперсий наночастиц картофельного и кукурузного крахмалов, полученных методом соосаждения. Установлено, что доля дисперсной фазы дисперсий наночастиц картофельного крахмала, сформованных с помощью традиционного перемешивания, остается неизменной двое суток, для дисперсий наночастиц кукурузного крахмала этот показатель сохраняется на первоначальном уровне лишь в течение первых пяти минут. Применение волновых воздействий на стадии соосаждения приводит к увеличению значений ξ -потенциала получаемых наночастиц в 4.5 и 3.5 раза для кукурузного и картофельного крахмалов, соответственно. Благодаря этому стабильность дисперсий наночастиц кукурузного крахмала возрастает до двух суток, дисперсий наночастиц картофельного крахмала — до сорока суток. Представленные в статье результаты являются основой для разработки ресурсосберегающей технологии получения высокостабильных дисперсий наночастиц биополимеров для пищевой, медицинской, фармацевтической и других отраслей промышленности.

Ключевые слова: кукурузный крахмал, картофельный крахмал, волновые воздействия, дисперсии наночастиц, седиментационная устойчивость

DOI: 10.31857/S023571192306007X, **EDN:** EFEMCJ

Обзор литературы. Дисперсия наночастиц (ДНЧ) крахмала имеет широкие перспективы применения в различных отраслях промышленности, таких как пищевая, фармацевтическая, медицинская, сельскохозяйственная, а также косметология [1–3]. Однако практическое использование таких систем ограничено из-за их низкой седиментационной устойчивости. Повышение стабильности ДНЧ биополимеров является актуальной проблемой современных исследований и имеет существенное прикладное значение.

Способами стабилизации ДНЧ являются стерический и электростатический, а также их комбинация [4]. Стерическая стабилизация заключается в адсорбции вспомогательных добавок на поверхности наночастиц, что препятствует агрегации и оседанию последних. Для стабилизации ДНЧ крахмала данным методом чаще всего используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) неионогенной природы [5]. Электростатическая стабилизация ДНЧ достигается путем увеличения сил электростатического отталкивания между наночастицами и созданием высоких значений их ξ -потенциала за счет добавок ионогенных ПАВ или низкомолекулярных полиэлектролитов [6].

Введение в качестве стабилизирующих агентов ПАВ является наиболее широко применяемым на практике способом достижения стабильного состояния ДНЧ крахмала [7–9]. Так, авторами [9] показано, что использование анионоактивного додецилсульфата натрия (SDS) и неионогенного Твин 80 (Tween 80) обеспечивает получение стабильных в течение четырех и более часов ДНЧ картофельного (КРК) и кукурузного (КК) крахмалов по сравнению с дисперсиями, не содержащими ПАВ.

Известны также работы по получению высокостабильных дисперсий ДНЧ КК в присутствии гипохлорита натрия (NaOCl) [10, 11]. По данным [11] использование NaOCl способствует образованию отрицательно заряженных карбонильных и карбоксильных функциональных групп на поверхности наночастиц КК, что в итоге провоцирует существенное повышение величины ξ -потенциала последних. Несмотря на достаточно высокую стабильность модифицированных гипохлоритом наночастиц КК, они имеют ограниченное практическое применение из-за присутствия в конечном продукте активного хлора, что требует проведения дополнительной стадии очистки ДНЧ от побочных продуктов. Кроме того, использование химических стабилизаторов в производстве наночастиц оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Подбор стабилизирующих компонентов и условий их применения является отдельной технологической задачей, от правильности решения которой зависят свойства получаемых ДНЧ.

В работах [12–14] описан способ повышения стабильности ДНЧ крахмала с использованием метода ультразвуковой обработки (УЗ). Авторами [14] показано, что воздействие УЗ в течение двух минут позволяет разрушать агрегаты наночастиц и способствует повышению седиментационной устойчивости дисперсий до пяти суток. Напротив, более длительная УЗ-обработка приводит к ослаблению межфазных барьеров и снижению стабильности дисперсий при хранении. Основным недостатком использования УЗ для обеспечения стабильного состояния ДНЧ является высокая вероятность деструкции макромолекул биополимера.

Перспективным, не требующим присутствия вспомогательных стабилизирующих добавок способом получения однородных высокостабильных ДНЧ крахмала могут стать волновые технологии. Известно [15, 16], что волновые эффекты, проявляющиеся при сформированных за счет волновых воздействий режимах течений в обрабатываемых средах в волновых аппаратах и установках, способствуют увеличению площади контакта поверхностей фаз и их взаимному проникновению, что существенно интенсифицирует процессы массопереноса в жидкофазных системах. Получаемые по волновым технологиям эмульсии и суспензии характеризуются повышенной степенью дисперсности и высокой стабильностью.

Цель исследования состояла в изучении влияния волновых резонансных воздействий на седиментационную устойчивость ДНЧ КК и КРК, полученных методом осаждения из раствора.

Экспериментальная часть. В статье использовали КРК (ГОСТ Р 53876-2010) и КК (ГОСТ 32159-2013), производства АО “Плещеевский крахмальный завод”. Наночастицы формировали путем прикапывания этилового спирта ректификата (50 мл) к клейстеризованным дисперсиям биополимера с концентрацией 1% (50 г) при постоянном перемешивании, которое выполняли 2-мя способами: 1) с использованием лабораторной лопастной мешалки ER 10 при скорости вращения 1000 об/мин; 2) на волновом смесителе ВМ-58, разработанном в НЦ НВМТ РАН, с электромеханическим резонансным генератором колебаний [17], который обеспечивал формирование в обрабатываемой среде значительных знакопеременных сдвиговых напряжений, создаваемых сочетанием волн сдвиговых деформаций с циркуляционным течением среды.

Эксперимент проводился в расположенном под наклоном 45° рабочем реакторе со стенками специальной формы в режиме вращения с наложением крутильных колебаний (рис. 1). При этом введение этанола осуществлялось путем вспыскивания под

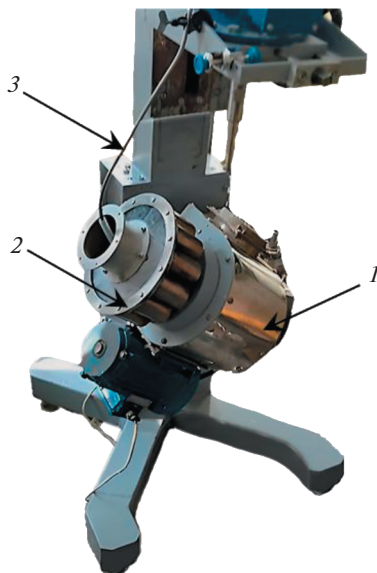


Рис. 1. Экспериментальная установка волнового смешивания ВМ-58: 1 – волновая установка ВМ-58; 2 – волновой реактор; 3 – ввод этанола в реактор.

давлением шесть атмосфер непосредственно в объем крахмального клейстера через тонкую иглу, погруженную в обрабатываемую среду. Режим волновой обработки был следующим: частота колебаний 52.1 Гц; амплитуда колебаний на границе формирования волны 2 мм; напряжение 60 В; ток 10.5 А; мощность 90 Вт; частота вращения рабочей емкости 4.59 Гц.

Сразу после приготовления полученные ДНЧ разливали по градуированным пробиркам и оценивали их седиментационную устойчивость в течение времени по методике, описанной в работе [18]. Для этого образцы выдерживали в стационарных условиях при комнатной температуре и через заданные промежутки времени фиксировали изменение объемной доли дисперсной фазы C_V , которую рассчитывали по формуле

$$C_V = \frac{V_{\text{дф}}}{V_{\text{дс}}} 100\%,$$

где $V_{\text{дф}}$ – объем дисперсной фазы; $V_{\text{дс}}$ – объем дисперсионной среды. ξ – потенциал НЧК определяли на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK) методом электрофоретического рассеяния света.

Обсуждение результатов. На рис. 2 и 3 представлены фотографии ДНЧ КК и КРК, полученных традиционным методом перемешивания и с использованием волновых резонансных воздействий. ДНЧ КК наблюдали в течение двух часов (рис. 2). В образце, сформированном по классической технологии, оседание наночастиц происходит, начиная с первых минут. Уже через пять минут выдержки происходит формирование хорошо заметного белого осадка и осветление верхней фракции суспензии. При этом объемная доля дисперсной фазы снижается и составляет 38.4% (рис. 4, кривая 1). Большая часть взвешенных наночастиц КК оседает за 30 мин выдерживания образца в стационарных условиях. За это время объемная доля дисперсной фазы уменьшается до величины 13.8%. Полная седиментация наночастиц в этом случае наблюдается через четыре часа.

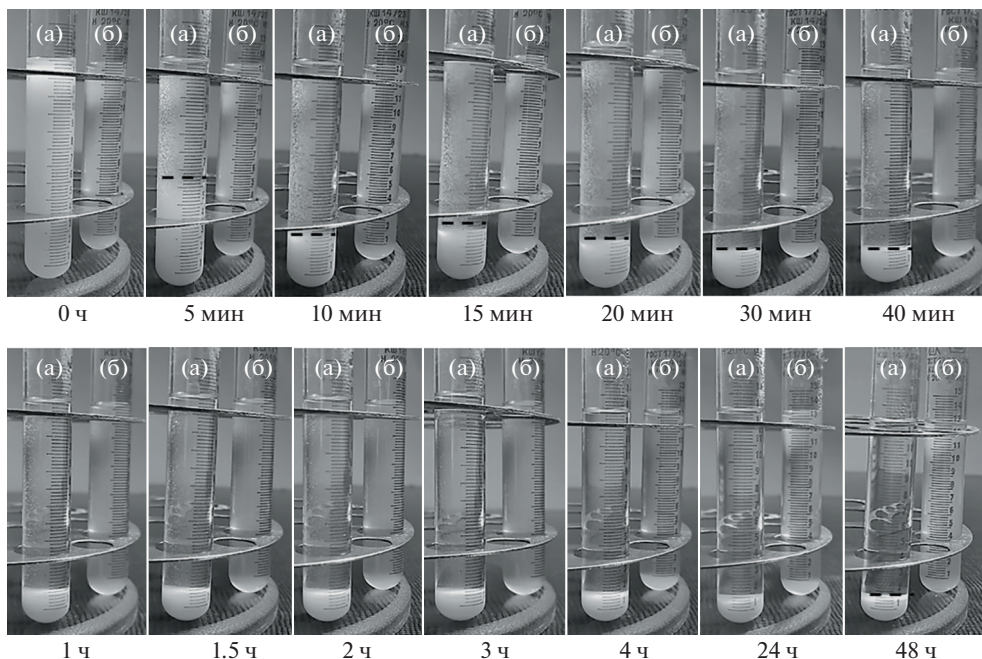


Рис. 2. Фотографии образцов ДНЧ КК, полученных классическим способом (а) и с применением волновых резонансных воздействий (б).

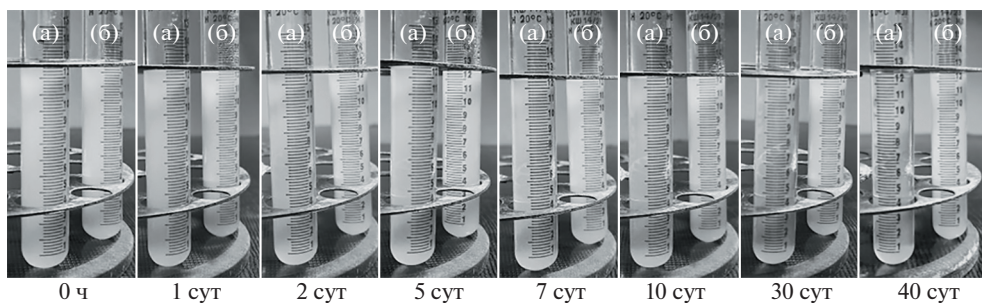


Рис. 3. Фотографии образцов ДНЧ КРК, полученных классическим способом (а) и с применением волновых резонансных воздействий (б).

ДНЧ КК, полученная путем прикапывания этанола в условиях волновых резонансных воздействий, характеризуется более высокой стабильностью.

В образце дисперсная фаза равномерно распределена по объему в течение всей продолжительности выдерживания суспензии в стационарных условиях (рис. 2б). Незначительное снижение ее доли происходит через 48 ч. и составляет 92% (рис. 4а, кривая 2).

Оценку стабильности образцов ДНЧ КРК проводили в течение сорока суток (рис. 3). В ходе наблюдений установлено, что ДНЧ КРК обладают более высокой седиментационной устойчивостью по сравнению с ДНЧ КК. В первые двое суток дисперсная фаза равномерно распределена по всему объему, независимо от способа приготовления. С увеличением продолжительности выдерживания ДНЧ КРК в стацио-

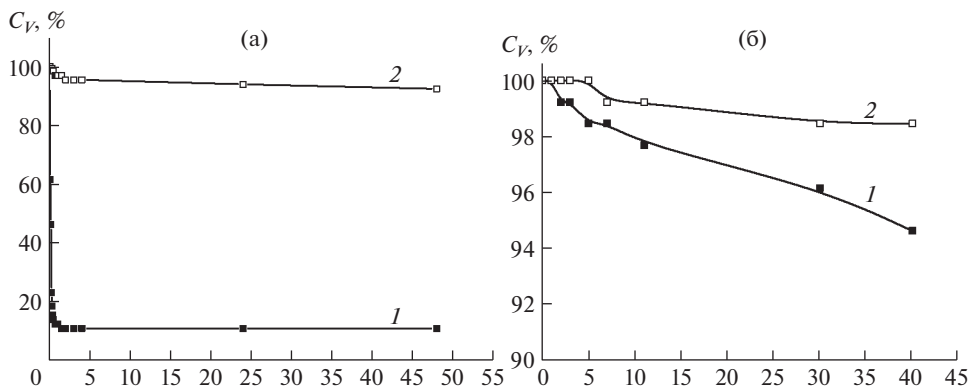


Рис. 4. Объемная доля дисперсной фазы в образцах ДНЧ КК (а) и КРК (б), полученных традиционным способом перемешивания (кривые 1) и в условиях волновых резонансных воздействий (кривые 2).

нарных условиях до пяти суток выявлено незначительное снижение доли дисперсной фазы до 98.5% в образце, сформованном с применением лопастной мешалки. В случае использования волновых резонансных воздействий этот показатель оставался без изменений (рис. 4б). Через 40 суток доля дисперсной фазы в образце, полученном по традиционной технологии, снижается до величины 95.6% (рис. 4б, кривая 1). Применение волновых резонансных воздействий на стадии введения этанола позволяет получать ДНЧ КРК, способные сохранять свою стабильность в течение более длительного промежутка времени (рис. 4б, кривая 2). Наблюдение за образцами показало, что через 40 суток доля дисперсной фазы в ДНЧ КРК составила 98.5%.

Для выявления причин различной седиментационной устойчивости ДНЧ крахмалов, полученных методом соосаждения при перемешивании лопастной мешалкой и с помощью волновых воздействий была определена величина ξ -потенциала изучаемых наночастиц. Общеизвестно [19–21], что стабильными считаются коллоиды, абсолютное значение ξ -потенциала которых составляет 30 мВ и выше. В результате установлено, что ξ -потенциал наночастиц КК и КРК, сформованных по классической технологии равен –10 мВ и –15 мВ соответственно. Наложение волновых резонансных воздействий на процесс формирования ДНЧ крахмалов приводит к увеличению значений данного показателя. В этом случае ξ -потенциал наночастиц КК и КРК составляет –45 мВ и –53 мВ соответственно. Результаты исследования показывают, что применение волновой технологии способствует формированию на поверхности наночастиц крахмала двойного электрического слоя отличного по строению от такового, имеющегося у наночастиц биополимера, полученных с помощью мешалки.

Вывод. Таким образом, представленные в статье результаты, демонстрируют эффективность применения волновых резонансных воздействий для формирования седиментационно устойчивых ДНЧ крахмала различного происхождения и могут быть использованы в дальнейшем для создания высокоэффективных ресурсосберегающих технологий производства дисперсионных наночастиц.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” за проведение измерений на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Campelo P.H., Sant'Ana A., Pedrosa M.T., Clerici S.* Starch nanoparticles: production methods, structure, and properties for food applications // *Current Opinion in Food Science*. 2020. V. 33. P. 136.
2. *Sivamaruthi B.S., Nallasamy P., Suganthy N., Kesika P., Chaiyasut Ch.* Pharmaceutical and biomedical applications of starch-based drug delivery system: A review // *J. of Drug Delivery Science and Technology*. 2022. V. 77. P. 103890.
3. *Rodrigues A., Emeje M.* Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery // *Carbohydrate Polymers*. 2012. V. 87. P. 987.
4. *Marzán L.M.L., Correa-Duarte M.A., Pastoriza-Santos I., Mulvaney P., Ung Th., Giersig M., Kotov N.A.* Chapter 5. Core-shell nanoparticles and assemblies thereof // *In Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials / Ed. H. S. Nalwa*. V. 3. Nanostructured materials, micelles, and colloids. 2021. P. 189.
5. *Napper D.H.* Steric stabilization // *J. of Colloid and Interface Science*. 1977. V. 58 (2). P. 390.
6. *Fritz G., Schädler V., Willenbacher N., Wagner N.J.* Electrosteric stabilization of colloidal dispersions // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 16. P. 6381.
7. *Masoudipour E., Kashanian S., Azandaryani A.H., Omidfar K., Bazyar E.* Surfactant effects on the particle size, zeta potential, and stability of starch nanoparticles and their use in a pH-responsive manner // *Cellulose*. 2017. V. 24. № 10. P. 4217.
8. *Masoudipour, Elham K., Soheila A., Abbas H., Omidfar K., Elham B.* Surfactant effects on the particle size, zeta potential, and stability of starch nanoparticles and their use in a pH-responsive manner // *Cellulose*. 2018. V. 24 (10). P. 4217.
9. *Li X., Qin Y., Liu C., Jiang S., Xiong L., Sun Q.* Size-controlled starch nanoparticles prepared by self-assembly with different green surfactant: The effect of electrostatic repulsion or steric hindrance // *Food Chemistry*. 2016. V. 199. P. 356.
10. *Wei B., Zhang B., Sun B., Jin Z., Xu X., Tian Y.* Aqueous re-dispersibility of starch nanocrystal powder improved by sodium hypochlorite oxidation // *Food Hydrocolloids*. 2016. V. 52. P. 29.
11. *Liu Q., Li F., Lu H., Li M., Liu J., Zhang S., Sun Q., Xiong L.* Enhanced dispersion stability and heavy metal ion adsorption capability of oxidized starch nanoparticles // *Food Chemistry*. 2018. V. 242. P. 256.
12. *Wang J., Yu Y.D., Zhang Z.G., Wu W.C., Sun P.L., Cai M., Yang K.* Formation of sweet potato starch nanoparticles by ultrasonic -assisted nanoprecipitation: Effect of cold plasma treatment // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2022. V. 10. P. 986033.
13. *Jeonga O., Shina M.* Preparation and stability of resistant starch nanoparticles, using acid hydrolysis and cross-linking of waxy rice starch // *Food Chemistry*. 2018. V. 256. P. 77.
14. *Shaolong R. Junyu T., Yu Q., Jingyi W., Tianyi Y., Jianwei Z., De G., Enbo X., Donghong L.* Mechanical force-induced dispersion of starch nanoparticles and nanoemulsion: Size control, dispersion behaviour, and emulsified stability // *Carbohydrate Polymers*. 2022. V. 275. P. 118711.
15. *Ганиев Р.Ф., Ганиев С.Р., Касилов В.П., Пустовгар А.П.* Волновые технологии в инновационном машиностроении. М.: Институт компьютерных исследований, 2014. 106 с.
16. *Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е.* Нелинейная волновая механика и технология. М.: Научно-издательский центр "Регулярная и хаотическая динамика", 2008. 712 с.
17. *Касилов В.П., Курменев Д.В.* Волновые технологические машины и аппараты с электромеханическими резонансными генераторами колебаний и волн // Сборник материалов международной научной конференции "Машины, технологии и материалы для современного машиностроения". Москва, 2018. С. 76.
18. *Pal A., Pal R.* Rheology of Emulsions Thickened by Starch Nanoparticles // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 2391.
19. *Lu G.W., Gao P.* Emulsions and microemulsions for topical and transdermal drug delivery // *In Handbook of Non-invasive drug delivery systems*, 2010. P. 59.
20. *Müller R.H., Jacobs C.* Buparvaquone mucoadhesive nanosuspension: preparation, optimisation and long-term stability // *Int. J. of Pharmaceutics*. 2022. V. 237. P. 151.
21. *Kadu P.J., Kushare S.S., Thacker D.D., Gattani S.G.* Enhancement of oral bioavailability of atorvastatin calcium by self-emulsifying drug delivery systems (SEDDS) // *Pharmaceutical development and technology*. 2011. V. 16 (1). P. 65.