

---

---

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И  
СИСТЕМЫ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

---

---

УДК 544.77.032.16

**МИКРОКАПСУЛЫ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ГЕТЕРОАГРЕГАТОВ  
ОДНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ  $\text{SiO}_2$  И  
НАНОАЛМАЗОВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ  
С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

© 2021 г. К.В. Паламарчук<sup>1,\*</sup>, Р.А. Камышинский<sup>1,2</sup>, Н.П. Паламарчук<sup>3</sup>,  
С.Н. Малахов<sup>1</sup>, А.Л. Васильев<sup>1,2</sup>, Т.В. Букреева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*\*E-mail: kvp1239@mail.ru*

Получены и охарактеризованы мультифункциональные микрокапсулы на основе эмульсии Пикеринга и нанокомпозитных полиэлектrolитных слоев. Прямые эмульсии стабилизировали смесью одноименно заряженных детонационных наноалмазов и наночастиц диоксида кремния. Рассчитаны энергии парного взаимодействия наночастиц. Изучено влияние массового соотношения наночастиц на устойчивость эмульсии, размер и дисперсность капель масла при различных значениях рН дисперсионной среды, выбраны оптимальные условия формирования эмульсии Пикеринга. На капли дисперсной фазы полученной эмульсии методикой послойного нанесения адсорбировано до 9 слоев полиэлектrolитов. Чувствительность капсул к внешнему магнитному полю была обеспечена за счет адсорбции наночастиц магнетита на поверхности капсулы между полиэлектrolитными слоями.

## ВВЕДЕНИЕ

Медицина XXI века требует новых подходов к созданию фармацевтических композиций, заключающихся в комплексном решении терапевтических и диагностических проблем путём создания препаратов, которые являются одновременно и средством ранней диагностики, и терапевтическим агентом [1]. Одним из перспективных материалов для тераностики являются детонационные наноалмазы (ДНА). Их физико-химические свойства (механическая прочность, химическая инертность и одновременно возможность управляемой функционализации, узкое распределение размеров первичных частиц и др.) в сочетании со способностью к флуоресценции позволяют говорить о перспективности использования ДНА в биологии, биохимии и медицине [2, 3].

Направленную доставку лекарства можно обеспечить путем использования магнитных наночастиц [4]. Использование направленной доставки

позволит уменьшить количество необходимого лекарственного вещества, снизить его концентрацию в местах, не являющихся объектами воздействия, а следовательно – минимизировать побочные эффекты препарата. Наночастицы магнетита имеют высокую стабильность, развитую поверхность для эффективного связывания различных лигандов, а также, что особенно важно, не являются токсичными для живых организмов [5]. Движением магнитных наночастиц в потоке крови можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, обеспечивая за счет этого их локализацию в нужной точке организма.

Микро- и нанокапсулы, в свою очередь, по сравнению с частицами обладают большей функциональной емкостью и способны защищать активный компонент от воздействия внешней среды [6]. Инкапсуляция лекарственного вещества многократно снизит побочные эффекты препарата на организм и обеспечит пролонгированное действие лекарства.

Создание микрокапсул, в оболочку которых входят наноалмазы и наночастицы магнетита, позволяет использовать преимущества этих объектов для доставки лекарственных веществ и тераностики. В настоящей работе такие мультифункциональные микрокапсулы получены путем самосборки наночастиц на поверхности капель дисперсной фазы эмульсии (создания так называемой эмульсии Пикеринга) с последующей послойной адсорбцией полиэлектролитов и наночастиц.

Для того чтобы обеспечить самоорганизацию частиц на границе фаз масло-вода они должны обладать промежуточной смачиваемостью обеих фаз [7]. Частицы же по своей природе в большинстве случаев либо гидрофильны, либо гидрофобны, из-за чего получить стабильную эмульсию с их помощью крайне сложно, необходимо модифицировать их поверхность либо за счет физической адсорбции поверхностно активных веществ, либо химически. Также существует подход стабилизации эмульсий гетероагрегатами из наночастиц, обладающими необходимой смачиваемостью. Обычно гетероагрегаты формируются из разноименно заряженных частиц [8,9]. Однако детонационные наноалмазы обладают избыточной поверхностной энергией и образование гетероагрегатов возможно в смеси одноименно заряженных наночастиц [2]. В настоящей работе использован подход для получения эмульсии Пикеринга, стабилизированной гетероагрегатами из одноименно заряженных детонационных наноалмазов с наночастицами диоксида кремния. Известно, что наночастицы диоксида кремния хорошо адсорбируются на границе фаз масло-вода [10], поэтому их использовали в качестве основы гетероагрегатов. Кроме того, наночастицы диоксида кремния обладают высокой биосовместимостью, химической инертностью и довольно высокой монодисперсностью, что делает их широко востребованными для биомедицинских применений [11].

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы следующие материалы производства Sigma-Aldrich: додекан, полиаллиламин гидрохлорид (ПАГ, 50 кДа), полистиролсульфонат натрия (ПСС, 70 кДа), наночастицы диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ , водный золь 30 мас.%, LUDOX® SM), детонационные наноалмазы (карбоксилированные, 5 нм). Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  были получены по методике описанные в работе [12].

Прямые эмульсии, стабилизированные наночастицами, готовили следующим образом: к диспер-

сиям наночастиц (0.25 мас.%) добавляли 0.1 М водные растворы NaOH или HCl для регулирования pH, далее добавляли додекан в соотношении к дисперсии частиц 1/9 и полученную смесь гомогенизировали на ультразвуковом гомогенизаторе Hielscher UP400S при амплитуде 20% в течение 2 мин.

Гидродинамический диаметр и  $\zeta$ -потенциал частиц определяли на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Присутствие наноалмазов на поверхности капель масла подтверждали с помощью конфокального лазерного микроскопа (Leica TCS SP). Для возбуждения флуоресценции ДНА использовали лазер с длиной волны 532 нм.

Морфология микрокапсул была изучена с помощью растрового электронно - ионного микроскопа Versa 3D DualBeam (ThermoFisher Scientific, США) в режиме высокого вакуума. Изображения получены с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении  $U = 10$  кВ и токе  $I = 93$  пА.

Микроструктура капсул исследована методами просвечивающей (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с помощью ПЭМ/ПРЭМ Titan 80–300 (ThermoFisher Scientific, США), оснащенного корректором сферических аберраций, высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDXS (EDAX, США). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 300 кВ.

Межфазное натяжение определяли по правилу Антонова: натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границе с воздухом или собственным паром) в условиях взаимного насыщения [13]. Поверхностное натяжение водной дисперсии частиц на границе с воздухом определяли методом висящей капли при помощи системы анализа формы капли KRUSS DSA30E с использованием штатного программного обеспечения DSA4, а поверхностное натяжение додекана брали из справочной литературы [14].

Энергию парного взаимодействия наночастиц рассчитывали по классической теории ДЛФО (сокр. от Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) [15]:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h),$$

где  $U_e$  – энергия электростатического отталкивания, а  $U_m$  – энергия межмолекулярного притяжения наночастиц.

Для расчета энергии электростатического взаимодействия между сферическими частицами разной природы использовали следующее уравнение:

$$U_e(h) = 64\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \left( \frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa h),$$

где  $r_1, r_2$  – радиусы частиц (нм),  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума (Ф/м),  $k$  – константа Больцмана (Дж/К),  $T$  – температура (К),  $h$  – расстояние между частицами (нм),  $\kappa$  – параметр Дебая ( $\text{нм}^{-1}$ ),  $\gamma_1, \gamma_2$  – потенциалы частиц, которые рассчитываются по следующей формуле:

$$\gamma_i = \frac{1 - \exp\left(-\frac{zF\zeta_i}{2RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{zF\zeta_i}{2RT}\right)},$$

где  $F$  – постоянная Фарадея (Кл/моль),  $z$  – кратность заряда иона,  $R$  – газовая постоянная (Дж/моль К),  $\zeta_i$  – дзета-потенциал частицы (мВ).

Расчет межмолекулярного взаимодействия проводили по уравнению Гамакера:

$$U_m = -\frac{A_{131}}{6} \left( \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} + \ln\left( \frac{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} \right) \right),$$

где  $A_{131}$  – константа Гамакера (Дж).

Энергию отрыва гетероагрегата с поверхности масла определяли через выражение [16]:

$$E = \pi r_{\text{агр}}^2 \sigma (1 - \cos\theta)^2,$$

где  $\sigma$  – межфазное натяжение; угол  $\theta$  брали предельным –  $90^\circ$ .

Микрофотографии капсул сделаны на инвертированном оптическом микроскопе Eclipse Ti-S (Nikon) с увеличением  $\times 40$ . Для получения гистограмм распределения капсул по размеру проводили обработку изображений не менее 200 капсул. Средний диаметр капсул рассчитывали по формуле:

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

где  $d_i$  – средний диаметр капсул в интервале числа капсул  $n_i$ ;  $\sum n$  – общее число подсчитанных капсул.

Коэффициент полидисперсности был рассчитан по формуле:

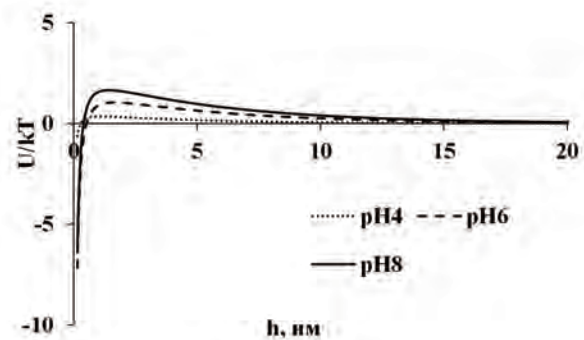
$$k = \frac{D_{[v.90]} - D_{[v.10]}}{D_{[v.50]}},$$

где  $D_{[v.90]}$ ,  $D_{[v.10]}$  и  $D_{[v.50]}$  – размер капсул (мкм), меньше которого 90, 10 и 50% капсул, соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных  $\zeta$ -потенциала и потенциальных кривых взаимодействия (рис. 1) следует, что при pH дисперсионной среды, равном 4, у наночастиц  $\text{SiO}_2$  и ДНА практически нет потенциального барьера, препятствующего образованию гетероагрегатов, несмотря на их одноименный заряд. При pH, равном 6 и 8, у частиц наблюдался небольшой потенциальный барьер в размере 1 и 2 кТ соответственно. Таким образом, формирование гетероагрегатов предпочтительно будет при pH дисперсионной среды, равном 4.

(а)



(б)

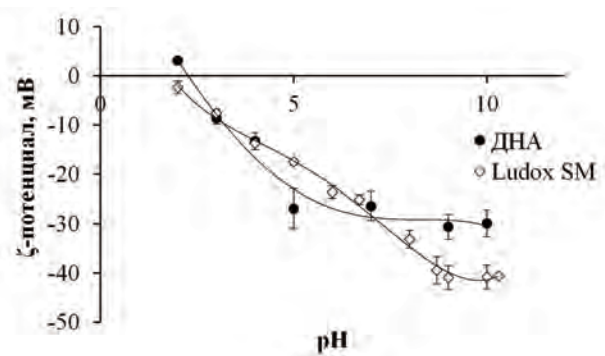


Рис. 1. а) зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц Ludox SM и ДНА от pH дисперсионной среды; б) зависимость энергии парного взаимодействия наночастиц  $\text{SiO}_2$  и ДНА

Наиболее крупные гетероагрегаты образовались при рН, равном 4, с достижением среднего размера 55 нм при соотношении частиц 8 и 10, после чего увеличение концентрации ДНА приводило к снижению размеров гетероагрегатов (рис. 2а). Суммарный ζ-потенциал смеси, независимо от соотношения частиц, составлял около 18 мВ. Рост рН приводил к снижению размеров агрегатов в дисперсионной среде до 22 нм (рис. 2б), при этом ζ-потенциал линейно падал до -45 мВ (рис. 2в).

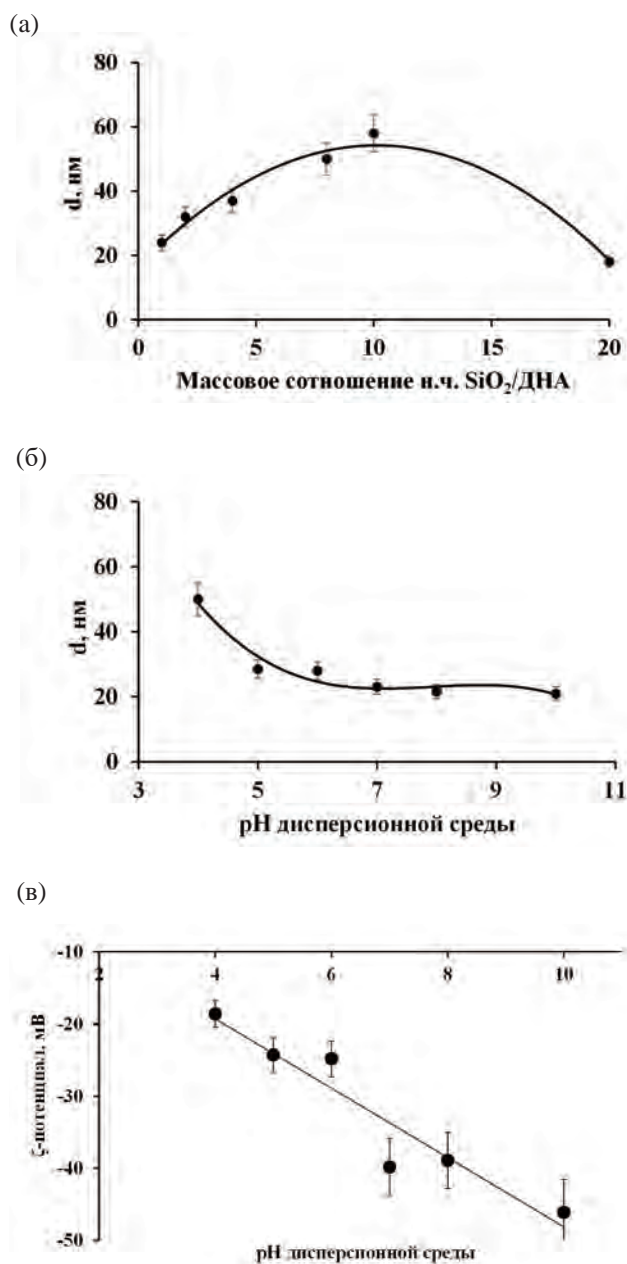


Рис. 2. Зависимости размера гетероагрегатов: а) от массового соотношения частиц SiO<sub>2</sub>/ДНА, рН=4; б) от рН дисперсионной среды, соотношение SiO<sub>2</sub>/ДНА=8/1; в) Зависимость ζ-потенциала гетероагрегатов от рН дисперсионной среды

Таблица 1. Межфазное натяжение между водной дисперсией частиц и додеканом, энергия отрыва гетероагрегата при разном соотношении частиц и рН

рН	SiO <sub>2</sub> :ДНА	σ, мН/м	E (отрыва), Дж
4	20:1	44.4	4100
	8:1	39.6	19000
	4:1	38.3	8400
	1:1	35.1	3200
8	8:1	40.3	3700
10	8:1	40.3	3700

Межфазное натяжение водной капли смеси наночастиц при соотношении SiO<sub>2</sub>:ДНА 20:1 было практически равно межфазному натяжению водной капли без частиц в додекане и составило 44.4 мН/м. Рост концентрации наноалмазов в смеси приводил к снижению межфазного натяжения на границе водной и масляной фазы. Поверхностное натяжение не зависело от рН дисперсионной среды. Максимальная энергия отрыва гетероагрегата с поверхности капель масла была наибольшей при соотношении частиц 8:1 и рН = 4, где достигала 19·10<sup>3</sup> кТ (табл. 1).

Наиболее стабильные эмульсии без ДНА были получены только при рН дисперсионной среды, равном 4. Стабилизация происходила за счет образования агрегатов (d<sub>ср</sub> = 19 нм) наночастиц, однако при взаимодействии частиц из-за наличия небольшого потенциального барьера в размере 0.4 кТ плотную оболочку на каплях масла сформировать не удалось, поэтому капли эмульсии были склонны к коалесценции и происходило выделение масла. Средний размер капель дисперсной фазы был равен 7.2 мкм при коэффициенте полидисперсности 1.68 (рис. 3).

При стабилизации эмульсии только ДНА получались стабильные эмульсии со средним размером капель 3.2 мкм с достаточно высоким коэффици-

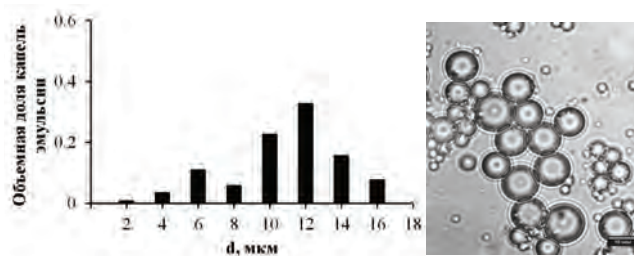


Рис. 3. Распределение по размерам (слева) и микрофотография в водной субфазе (справа) капель эмульсий, стабилизированной только наночастицами SiO<sub>2</sub>



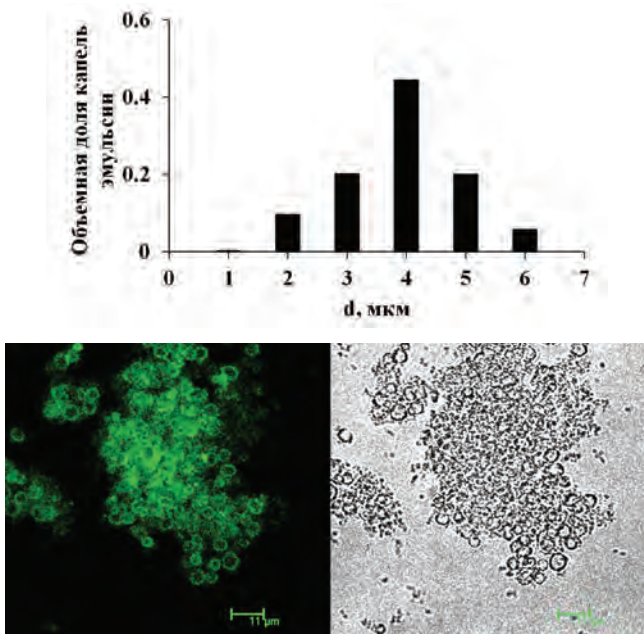


Рис. 4. Распределение по размерам (сверху) и микрофотографии с использованием лазера и без него в водной субфазе (снизу) каплей эмульсии, стабилизированной только ДНА

ентом полидисперсности – 1.68. Потенциальный барьер взаимодействия между наноалмазами при  $pH = 4$  практически отсутствует (0.1 кТ), вследствие этого образовывались агрегаты наноалмазов ( $d_{cp} = 27$  нм), которые стабилизировали масло, но при этом капли эмульсии сильно агрегировали. Также при воздействии на эмульсии лазером с длиной волны 532 нм наблюдалась флуоресценция ДНА в оболочках (рис. 4).

При  $pH$  дисперсионной среды 4 и стабилизации смесями частиц наблюдался синергетический эффект между наночастицами  $SiO_2$  и ДНА, что подтверждается энергетическими расчетами. Так уже при массовом соотношении частиц 20:1 средний размер каплей эмульсии составил 4.1 мкм и коэффициент полидисперсности 1.38 (рис. 5а). При увеличении массового содержания наноалмазов и снижении доли диоксида кремния средний размер капсул уменьшался, и система стремилась к монодисперсности. Снижение среднего размера и коэффициента полидисперсности происходило до соотношения 8, где средний размер каплей эмульсий был минимален (2.5 мкм, рис. 5б) и коэффициент полидисперсности составил 0.81. При дальнейшем снижении массового содержания наночастиц  $SiO_2$  размер каплей увеличивался, и система становилась более полидисперсной.

Эмульсии, полученные при  $pH$  дисперсионной среды, равном 6, обладали большим размером ка-

пель и большей полидисперсностью, чем соответствующие эмульсии, полученные при  $pH = 4$  (рис. 5г). Кроме того, в отдельных случаях наблюдалось выделение небольшого количества масла

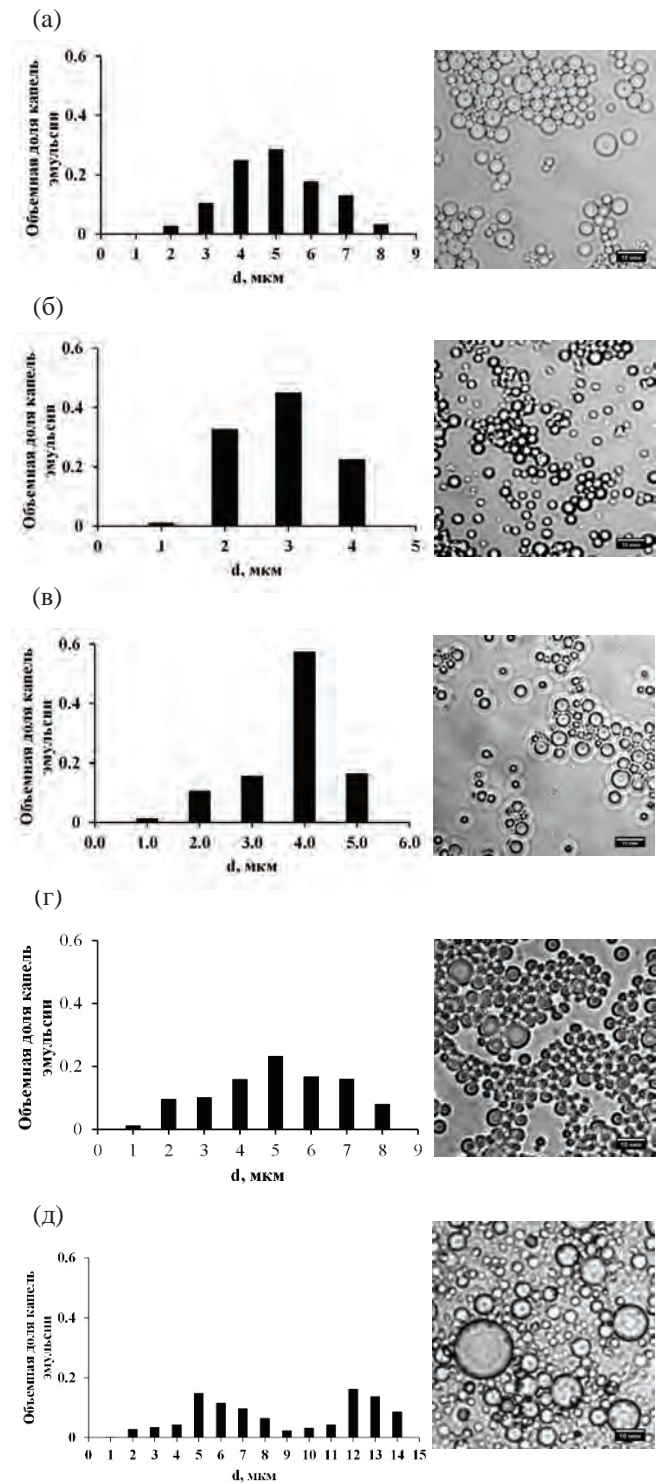


Рис. 5. Распределение по размерам (слева) и микрофотография в водной субфазе (справа) каплей эмульсий, стабилизированной смесью  $SiO_2$  и ДНА: а) 20:1,  $pH = 4$ ; б) 8:1,  $pH = 4$ ; в) 1:1,  $pH = 4$ ; г) 6:1,  $pH = 6$ ; д) 8:1,  $pH = 8$

после гомогенизации. У всех эмульсий, полученных при рН дисперсионной среды 8, наблюдалось выделение масла после гомогенизации смеси (рис. 5д). Высокий  $\zeta$ -потенциал, низкий размер агрегатов не позволял сформировать плотную оболочку на поверхности капель масла. Эти результаты свидетельствуют о неэффективной стабилизации эмульсии в данных условиях.

Следующим этапом было нанесение полиэлектролитных слоев на капли дисперсной фазы эмульсии. Для адсорбции 1-го слоя эмульсию ( $\text{SiO}_2/\text{ДНА} = 8$ , рН = 4) добавляли к раствору ПАГ (2 мг/мл, 0.25 М NaCl, рН = 4) в соотношении 1/10 при перемешивании на шейкере. После этого эмульсию уплотняли центрифугированием и промывали от излишка полимера раствором HCl с рН = 4. При нанесении второго слоя 10%-ную эмульсию добавляли в раствор ПСС (4 мг/мл, 0.25 М NaCl, рН = 4) в соотношении 1/10. После перемешивания на шейкере капсулы промывали от излишка полимера раствором HCl с рН = 4. Последующие слои были нанесены так же, всего – до 9 слоев.

Об успешном нанесении полиэлектролитных слоев судили по изменению  $\zeta$ -потенциала системы. Капсулы с 3-мя слоями полиэлектролитов имели дзета-потенциал +39 мВ, с 6 слоями – –26 мВ, с 9 слоями – +26 мВ. Средний размер капсул составил 2.5 мкм. На РЭМ-изображениях капсул с 3, 6

и 9 слоями полиэлектролитов (рис. 6) наблюдаются одиночные капсулы диаметром от 2 до 4 мкм (рис. 6а-в), а также оболочки капсул, разрушившихся в условиях высокого вакуума (рис. 6г-е).

Магнитные капсулы получали за счет адсорбции наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  между полиэлектролитными слоями. Полученные наночастицы магнетита были исследованы методами ПЭМ и ПРЭМ, включая ПЭМ высокого разрешения (ВР ПЭМ). Светлопольные ПЭМ изображения, одно из которых представлено на рис. 7а свидетельствует, что частицы имеют характерную морфологию октаэдров, в некоторых случаях усеченных. Распределение размеров наночастиц представлено на рис. 7б. Пик распределения размеров наночастиц – 45 нм

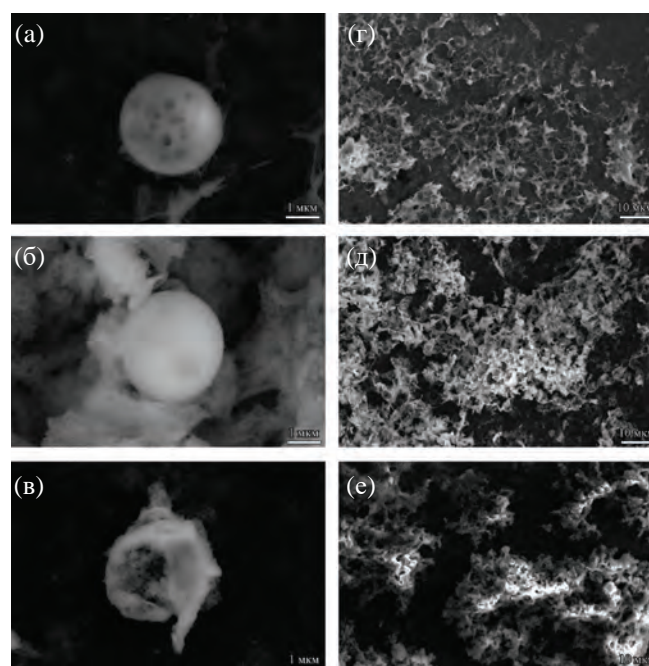


Рис. 6. РЭМ изображения капсул при различном увеличении, количество полиэлектролитных слоев: 3 (а, с), 6 (б, д), 9 (в, е)

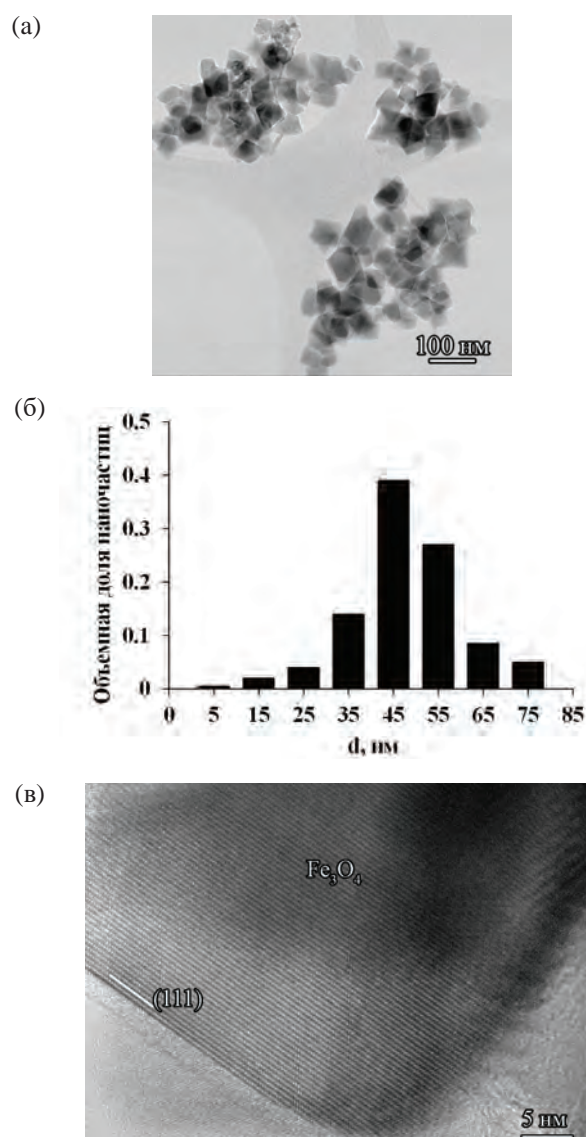


Рис. 7. а) Светлопольное ПЭМ изображение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , б) Гистограмма распределения частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по размерам, в) ВР ПЭМ изображение наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



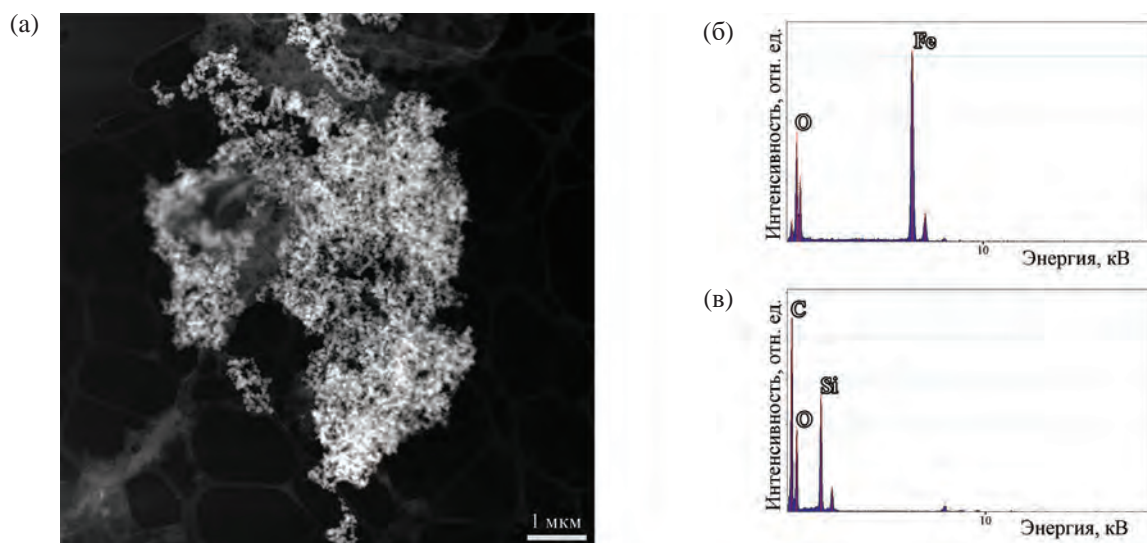


Рис. 8. а) Темнопольное ПРЭМ-изображение капсулы и энергодисперсионные рентгеновские спектры, полученный от участков: б) со светлым контрастом, в) с темным контрастом

(рис. 7б), при этом их  $\zeta$ -потенциал при  $\text{pH} = 4$  достигал +35 мВ. Одно из ВР ПЭМ изображений представлено на рис. 7в. Межплоскостные расстояния  $d$ , определенные по изображению кристаллической решетки, соответствуют  $d(111)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.49$  нм и  $d(220)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.29$  нм, что соответствует периодичностям кристалла  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетита) с пространственной группой  $\text{Fd}\bar{3}m$  в проекции [112]. Изображение демонстрирует, что октаэдрические наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  огранены плоскостями {111}.

Для включения наночастиц в полиэлектролитную оболочку капсул, первые два слоя ПАГ/ПСС наносили так же, как описано выше. Затем 10%-ную дисперсию капсул добавляли в золь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0.01 мг/мл,  $\text{pH} = 4$ ) в соотношении 1:10. В результате адсорбции наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $\text{pH} = 4$  капсулы приобрели черную окраску, свидетельствующую о включении магнетита. При этом знак заряда капсулы существенно не изменился, поэтому в качестве заключительных слоев, закрепляющих наночастицы в оболочке, наносили последовательно ПАГ и ПСС.

На темнопольном ПРЭМ-изображении капсулы (рис. 8а) видны участки двух типов – с более светлым и темным контрастом. Так как изображение получено в режиме регистрации электронов, рассеянных на большие углы с использованием кольцевого детектора, можно предположить, что темные области содержат, главным образом, легкие элементы (наночастицы алмазов и  $\text{SiO}_x$ ), а области со светлым контрастом – частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Это предположение было полностью подтверждено резуль-

татами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. В светлых областях обнаружены Fe и O, в темных – Si, O и C. Необходимо заметить, что сигнал C может быть, в значительной мере связан как с оболочкой капсулы, так и с поддерживающей углеродной пленкой. Наличие наночастиц  $\text{SiO}_2$  в оболочке микрокапсул, тем не менее, не вызывает сомнений, как и успешная адсорбция наночастиц магнетита на полиэлектролитных слоях. Сами наночастицы магнетита равномерно заполняют оболочку капсулы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За счет дисперсионных сил наноалмазы могут образовывать гетероагрегаты с одноименно заряженными наночастицами  $\text{SiO}_2$ . Небольшой потенциальный барьер в размере 1–2 кТ не препятствует образованию гетероагрегатов. Однако устойчивые эмульсии с наименьшим размером капель и разбросом по размеру получается тогда, когда отсутствует потенциальный барьер при взаимодействии частиц. Для этого значение  $\zeta$ -потенциала ДНА и  $\text{SiO}_2$  не должно превышать по модулю 15 мВ. При этом образуются агрегаты с размерами до 50 нм, которые способны создавать плотную оболочку на поверхности капель эмульсии.

Высокая энергия отрыва гетероагрегата с поверхности капель масла делает возможным нанесение полиэлектролитных слоев. Капли созданной эмульсии Пикеринга могут быть использованы для послойной адсорбции полиэлектролитов и наночастиц, что позволяет придать капсулам допол-

нительную функциональность. Включение частиц магнетита между полиэлектролитными слоями позволило сделать капсулы чувствительными к воздействию внешнего магнитного поля.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

При проведении исследований было использовано оборудование Ресурсных центров «Полимер», «Оптика» и «Нанозонд» КК НБИКС-пт НИЦ «Курчатовский институт».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hare J.I., Lammers T., Ashforde M.B., Purie S., Storm G. and Barry S.T. // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2017, v. 108, p. 25–38.
2. Chow E.K., Zhang X., Chen M., Lam R., Robinson E., Huang H., Schaffer D., Osawa E., Goga A. and Ho D // *Sci. Transl. Med.* 2011, v. 3, №73, p. 73ra21.
3. Lim D.G., Ki Kim K.H., Kang E., Lim S.H., Ricci J., Sung S.K., Kwon M.T. and Jeong S.H. // *Int. J. Nanomed.* 2016, v. 11, p. 2381–2395.
4. Cardoso V.F., Francesko A., Ribeiro C., Bacobre-Lopez M., Martins P. and Lanceros-Mendez S. // *Adv. Healthcare Mater.* 2018, v. 7, №5, p. 1700845.
5. Shen L., Li B. and Qiao Y. // *Materials* (2018), v. 11, №2, p. 324.
6. Motornov M., Roiter Y., Tokarev I. and Minko S. // *Prog. Polym. Sci.* 2010, v. 35, p. 174–211.
7. Binks, B.P. // *Colloid Interface Sci.* 2002., v. 7, №1–2, p. 21–41.
8. Binks, B.P., Liu W. and Rodrigues, J.A. // *Langmuir.* 2008, v. 24, p. 4443–4446.
9. Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В. // *Колл. журн.* 2018, т. 80, №3, с. 300–307.
10. Pickering S.U. // *J. Chem. Soc.* 1907, v. 91, p. 2001–2021.
11. Bharti C., Nagaich U., Pal A.K. and Gulati N. // *Int. J. Pharm. Investig.* (2015), v. 5, №3. p. 124–133.
12. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. // *Colloids Surf. A.* 2016, v. 509, p. 229.
13. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М: Высш.шк., 2004, 445 с.*
14. Миценко К.П., Равделя А.А. *Седьмое издание: «Краткий справочник физико-химических величин» – Л.: Химия, 1974, 200 с.*
15. Adamo R. Petosa, Deb P. Jaisi, Ivan R. Quevedo, Menachem Elimelech, and Nathalie Tufenkji // *Environ. Sci. Technol.* 2010, v. 44, p. 6532–6549.
16. Binks B.P. Rodrigues J.A. // *Langmuir.* 2007, v. 23. p. 3626-3636.