

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Быданов Дмитрий Александрович

**Эмульсии Пикеринга, стабилизированные
наночастицами SiO_2 и Fe_3O_4**

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Королёва М. Ю.

Москва – 2019

Содержание

Введение	8
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Общая характеристика эмульсий	13
1.2.1 Влияние краевого угла смачивания частиц на эффективность стабилизации эмульсий	14
1.2.2 Влияние размера частиц на дисперсность стабилизируемых эмульсий	16
1.2.3 Влияние концентрации наночастиц на эффективность стабилизации эмульсий	21
1.2.4 Влияние формы наночастиц на эффективность стабилизации эмульсий	25
1.2.5 Влияние ионной силы дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных частицами	28
1.2.6 Влияние температуры на устойчивость эмульсий	35
1.3 Методы модификации поверхности стабилизирующих частиц	37
1.3.1 Модификация наночастиц катионогенным ПАВ	37
1.3.1.1 Механизм взаимодействия молекул катионогенного ПАВ с поверхностью отрицательно заряженных наночастиц	37
1.3.1.2. Влияние модифицированных катионогенным ПАВ наночастиц на межфазное натяжение.....	39
1.3.2. Модификация наночастиц анионогенным ПАВ.....	41
1.3.2.1. Механизм взаимодействия молекул анионогенного ПАВ с поверхностью положительно заряженных наночастиц	41
1.3.2.2 Влияние модифицированных анионогенным ПАВ наночастиц на поверхностное натяжение	43

1.3.3. Модификация наночастиц неионогенным ПАВ.....	45
1.3.3.1. Механизм взаимодействия молекул неионогенного ПАВ с поверхностью наночастиц.....	45
1.3.3.2 Влияние модифицированных неионогенным ПАВ наночастиц на межфазное натяжение.....	47
1.3.4. Модификация наночастиц цвиттерионным ПАВ.....	49
1.3.4.1. Механизм взаимодействия молекул цвиттер-ионного ПАВ с поверхностью положительно заряженных наночастиц.....	49
1.3.5 Модификация поверхности частиц соединениями, образующими ковалентную связь с поверхностными группами.....	51
1.3.5.1 Силанизация.....	51
1.3.5.2 Модификация поверхности ковалентно привитыми молекулами полимера.....	55
1.4 Стабилизация эмульсий гетероагрегатами наночастиц.....	56
1.5 Получение коллоидосом.....	58
1.5.1. Получение коллоидосом на жидких матрицах.....	59
1.6 Применение коллоидосом и эмульсий, стабилизированных наночастицами	65
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ.....	68
2.1. Реактивы и материалы.....	68
2.2. Методы исследования.....	72
2.2.1. Измерение размера наночастиц методом динамического светорассеяния	72
2.2.2. Измерение ζ -потенциала наночастиц.....	72
2.2.3. Определение морфологии и размера исследуемых структур методом просвечивающей электронной микроскопии.....	73

2.2.4. Измерение устойчивости золей	73
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	74
3.1. Изучаемые системы и образующиеся структуры	74
3.2. Стабилизация эмульсий наночастицами SiO ₂ Ludox HS-30 или Ludox CL ..	77
3.2.1. Коллоидно-химические свойства дисперсий наночастиц SiO ₂	77
3.2.2. Устойчивость дисперсий наночастиц SiO ₂ в водной фазе	80
3.2.3. Влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий	84
3.3 Стабилизация эмульсий наночастицами SiO ₂ , модифицированными неионогенными ПАВ	86
3.3.1 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными ПАВ ряда Tween	87
3.3.1.1 Эмульсии, стабилизированные Tween 20, Tween 40, Tween 80 и Tween 85	87
3.3.1.2 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL, модифицированными Tween 20, Tween 40, Tween 80 и Tween 85	90
3.3.1.3 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox HS-30, модифицированными Tween 20, Tween 40, Tween 80 и Tween 85	93
3.3.2 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными ПАВ ряда Span	95
3.3.2.1 Стабилизация эмульсий Span 20 или Span 80	96
3.3.2.2 Изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных положительно заряженными наночастицами SiO ₂ , модифицированными Span 20 и Span 80	98
3.3.2.3 Изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных отрицательно заряженными наночастицами SiO ₂ , модифицированными Span 20 и Span 80	101

3.4 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными цвиттер-ионным ПАВ – лецитином	104
3.4.1 Эмульсии, стабилизированные лецитином. Влияние концентрации лецитина	105
3.4.2 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином. Влияние концентрации лецитина	106
3.4.3 Эмульсии, стабилизированные лецитином. Влияние pH дисперсионной среды	108
3.4.4 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином. Влияние pH дисперсионной среды	109
3.5 Стабилизация эмульсий катионным ПАВ и наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом	110
3.5.1 Стабилизация эмульсий ЦТАБ	111
3.5.2 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL, модифицированными ЦТАБ	113
3.5.3 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox HS-30, модифицированными ЦТАБ	115
3.6 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными анионогенными ПАВ	118
3.6.1 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными олеиновой кислотой	118
3.6.1.1 Эмульсии, стабилизированные олеиновой кислотой и наночастицами, модифицированными олеиновой кислотой. Влияние концентрации олеиновой кислоты.	119

3.6.1.2 Эмульсии, стабилизированные олеиновой кислотой и наночастицами, модифицированными олеиновой кислотой. Влияние pH дисперсионной среды.....	120
3.6.2 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными олеатом натрия	123
3.6.2.1 Эмульсии, стабилизированные олеатом натрия и наночастицами, модифицированными олеатом натрия. Влияние концентрации олеата натрия	123
3.6.2.2 Эмульсии, стабилизированные олеатом натрия и наночастицами, модифицированными олеатом натрия. Влияние pH дисперсионной среды.....	125
3.7 Сравнение устойчивости эмульсий, стабилизированных наночастицами, модифицированными ПАВ.....	127
3.8 Стабилизация эмульсий гетероагрегатами наночастиц SiO ₂	132
3.8.1 Коллоидно-химические свойства смесей наночастиц Ludox CL и Ludox HS-30	132
3.8.2 Устойчивость смесей наночастиц SiO ₂	134
3.8.3 Влияние соотношения наночастиц Ludox HS-30 и Ludox CL на устойчивость эмульсий.....	136
3.8.4 Влияние начальной доли дисперсной фазы на устойчивость эмульсий	139
3.8.5 Влияние суммарной концентрации наночастиц SiO ₂ на устойчивость эмульсий	140
3.9 Стабилизация эмульсий гетероагрегатами наночастиц разной природы	141
3.9.1 Синтез наночастиц Fe ₃ O ₄	141
3.9.2 Коллоидно-химические свойства смесей наночастиц SiO ₂ и Fe ₃ O ₄	143
3.9.3 Устойчивость дисперсий наночастиц Fe ₃ O ₄ , а также их смесей с наночастицами SiO ₂ в водной фазе	144

3.9.4 Влияние концентрации наночастиц Fe ₃ O ₄ на устойчивость эмульсий ..	146
3.9.5 Устойчивость эмульсий, стабилизированных суспензиями наночастиц Ludox HS-30 и Fe ₃ O ₄	147
3.9.6 Устойчивость эмульсий, стабилизированных смесями наночастиц Ludox CL и Fe ₃ O ₄	148
3.9.7 Влияние доли магнетита в смеси Ludox CL и Fe ₃ O ₄ на устойчивость эмульсий	150
3.9.8 Влияние суммарной концентрации наночастиц Ludox CL и Fe ₃ O ₄ на устойчивость эмульсий.....	151
3.9.9 Сравнение устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями наночастиц Ludox HS-30 и Ludox CL, Ludox HS-30 и Fe ₃ O ₄ , Ludox CL и Fe ₃ O ₄	152
3.10 Влияние инкапсулирования лекарственных веществ с низкой полярностью на дисперсность и устойчивость эмульсий, стабилизированных положительно и отрицательно заряженными наночастицами оксида кремния	155
Выводы	158
Список литературы	160

Введение

О способности тонкодисперсных частиц стабилизировать эмульсии и пены было известно ещё в начале XX века [1]. Однако интенсивно изучать дисперсные системы, стабилизированные частицами, начали лишь в последние 10-20 лет [2-4]. В качестве стабилизирующих частиц в настоящее время исследуются частицы диоксида кремния [5-7], графита [8], частицы металлов, а также их оксидов и гидроксидов [9,10], нерастворимые соли щелочных и щелочноземельных металлов, тонкодисперсные глины [11,12] и различные полимерные частицы [13,14]. Также в качестве стабилизаторов эмульсий используют частицы, модифицированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) и полимерами [15,16].

Характерной чертой эмульсий, стабилизированных частицами, является то, что они часто характеризуются высокой устойчивостью к коалесценции. В последнее десятилетие интерес к эмульсиям Пикеринга возрос, так как данные дисперсные системы перспективны для применения в фармацевтической, косметической, пищевой и других областях промышленности:

- на основе эмульсий Пикеринга могут быть получены коллоидосомы - микрокапсулы, покрытые пористой оболочкой из адсорбированных частиц [17]. Размер пор в оболочке может контролироваться в зависимости от размера и формы частиц, что обеспечивает пролонгированный выход инкапсулированных во внутреннем ядре коллоидосом лекарственных и биологически-активных веществ. В структуру оболочки коллоидосом могут быть встроены частицы различной природы, например, магнитные наночастицы (НЧ) для обеспечения транспортных свойств и для диагностики;
- из эмульсий Пикеринга можно получать пористые материалы, мембраны [18];

- из эмульсий Пикеринга могут быть получены высокопористые полимерные материалы с включенными неорганическими частицами. Такие системы перспективны для использования в качестве сорбентов, катализаторов и др.

На основе эмульсий Пикеринга могут быть получены материалы с особыми реологическими свойствами. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, представляют собой вязкопластичные среды, характеризующиеся пределом текучести. Они могут проявлять тиксотропные свойства, что характерно для гелеобразных структур [19,20].

Особый интерес представляют эмульсии Пикеринга, стабилизированные гетероагрегатами [21] противоположно заряженных НЧ, так как такие эмульсии не содержат ПАВ и перспективны для использования в фармацевтической и пищевой промышленности.

Актуальным является изучение стабилизации эмульсий Пикеринга гетероагрегатами НЧ SiO_2 и Fe_3O_4 ; определение концентрационных диапазонов, в которых эмульсии, стабилизированные гетероагрегатами, устойчивы к коалесценции и обратной седиментации; модификация поверхности положительно и отрицательно заряженных НЧ SiO_2 молекулами ПАВ разной природы и изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ. На основе анализа данных об устойчивости прямых эмульсий Пикеринга, стабилизированных гетероагрегатами НЧ и модифицированными НЧ, можно будет создавать эмульсии со структурированной дисперсионной средой и коллоидосомы для доставки лекарственных соединений, характеризующиеся пролонгированным действием.

Цель и основные задачи исследования

Разработать коллоидно-химические основы получения устойчивых к коалесценции и обратной седиментации эмульсий, стабилизированных гетероагрегатами НЧ и НЧ, модифицированными молекулами ПАВ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить устойчивость суспензий НЧ SiO₂ Ludox HS-30 и Ludox CL и НЧ Fe₃O₄. Установить взаимосвязь между устойчивостью суспензий НЧ и устойчивостью стабилизируемых этими НЧ прямых эмульсий.
2. Провести сравнительный анализ устойчивости эмульсий при стабилизации индивидуальными НЧ, НЧ, модифицированными ПАВ, и гетероагрегатами НЧ.
3. Получить устойчивые к коалесценции и обратной седиментации эмульсии, стабилизированные гетероагрегатами НЧ, с инкапсулированными гидрофобными лекарственными соединениями.

Научная новизна

Выявлены закономерности влияния агрегации в суспензиях смесей НЧ SiO₂ и Fe₃O₄: Ludox HS-30/Ludox CL, Ludox HS-30/Fe₃O₄ и Ludox CL/Fe₃O₄, на устойчивость стабилизируемых ими эмульсий. Установлены диапазоны существования эмульсий, стабилизированных гетероагрегатами НЧ, кинетически устойчивых к коалесценции и обратной седиментации. Показано, что эмульсии устойчивы к коалесценции и обратной седиментации за счет структурирования дисперсионной среды и образования гелеобразной сетки из агрегированных НЧ.

Проанализированы и обобщены результаты исследований по стабилизации эмульсий НЧ, модифицированными ПАВ: неионогенными: Tween 20, Tween 40 и Tween 80, катионогенным цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ), анионогенными олеиновой кислотой и олеатом натрия и цвиттер-ионным лецитином. Показано, что при модификации отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 неионогенными ПАВ ряда Tween и катионогенным ЦТАБ происходит увеличение устойчивости эмульсий за счет структурирования дисперсионной среды и образования сетчатой структуры из агрегатов НЧ. В случае модификации положительно заряженных НЧ Ludox CL увеличения устойчивости эмульсий не наблюдалось, в том числе и при модификации анионогенными ПАВ.

Практическая значимость

Установлены составы эмульсий, устойчивых к коалесценции и обратной седиментации, при стабилизации гетероагрегатами НЧ SiO₂ марок Ludox HS-30/Ludox CL, Ludox HS-30/Fe₃O₄, Ludox CL/Fe₃O₄ и индивидуальными НЧ, модифицированными ПАВ. Определены составы прямых эмульсий Пикеринга, которые перспективны для использования в качестве темплатов для создания коллоидосом.

Показана возможность использования исследованных эмульсий Пикеринга для инкапсулирования лекарственных веществ: (+)- α -токоферола, гидрокортизона, куркумина, нимесулида.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (метода динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии, оптической микроскопии, турбидиметрии), воспроизводимостью результатов экспериментов.

Интерпретация методов исследования основана на современных представлениях о коллоидно-химических свойствах суспензий НЧ и эмульсий Пикеринга. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, изучающих эмульсии Пикеринга.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XXVIII-XXXI Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», «МКХТ-2015», «МКХТ-2016», «МКХТ-2017» (Москва, 2014-2017), Научно-практической конференции «Новые химико-фармацевтические технологии» (Москва, 2014), II Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015), III Всероссийском симпозиуме с международным участием по поверхностно-активным веществам «ПАВ 2015» (Санкт-Петербург, 2015), Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2015), V Международной конференции-школе по

химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016), Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ (Москва, 2016), Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017), II Международной научно-практической конференции «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение» (Звенигород, 2017), 30 Conference of the European Colloid and Interface Society (Рим, 2016), 7 International Colloids Conference (Барселона, 2017), 31 Conference of the European Colloid and Interface Society (Мадрид, 2017), 16 Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (Роттердам, 2018).

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 27 научных работ, в том числе 4 статьи, представленные в научных журналах из списка ВАК РФ, 8 в сборниках и 15 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика эмульсий

Эмульсиями называют дисперсные системы, состоящие из двух не смешивающихся между собой жидкостей, одна из которых является полярной и называется “водой”, вторая, неполярная жидкость – “маслом”. Стабилизация эмульсий происходит за счет образования адсорбционных слоев на поверхности капель дисперсной фазы, которые могут быть образованы молекулами ПАВ, высокомолекулярными соединениями, а также твердыми стабилизаторами. Способность коллоидных частиц стабилизировать эмульсии была открыта Пикерингом в 1907 году [1].

Эмульсии подразделяют на прямые и обратные. Дисперсные системы, представляющие собой капли неполярной жидкости в полярной, называют прямыми эмульсиями (М/В). Системы, в которых капли дисперсной фазы состоят из полярной жидкости, а дисперсионная среда является неполярной – обратными (В/М). Переход одного вида эмульсии в другой возможен при изменении температуры или состава системы, данный процесс также известен как инверсия фаз.

Эмульсии классифицируют по концентрации дисперсной фазы в системе [22]. В связи с этим их делят на три группы:

Разбавленные эмульсии имеют концентрацию дисперсной фазы до 0,1% (об.). Отличительной чертой данных эмульсий является высокая агрегативная устойчивость, обусловленная редкими столкновениями капель дисперсной фазы.

Концентрированные эмульсии. Концентрация дисперсной фазы варьируется в диапазоне от 0,1 до 74 об.%. Данные эмульсии устойчивы к коалесценции при наличии прочных межфазных адсорбционных слоев. Капли дисперсной фазы флокулируют при взаимодействии, образуя трехмерную сетку [23].

Высококонцентрированные эмульсии. Концентрация дисперсной фазы превышает 74 об.%. Капли в данных системах деформированы. Движение капель отсутствует, а дисперсионная среда приобретает форму тонких плёнок.

Эмульсии являются термодинамически нестабильными системами. В них протекают следующие процессы, приводящие к нарушению их однородности и в конечном итоге к разделению системы на отдельные фазы:

- 1) Оседание или всплывание капель дисперсной фазы – седиментация или обратная седиментация;
- 2) Агрегация капель дисперсной фазы – коагуляция;
- 3) Слияние капель дисперсной фазы – коалесценция;
- 4) Изотермическая перегонка или оствальдово созревание – растворение мелких капель и увеличение в размерах крупных капель [24]. Данный процесс связан с разницей в радиусах кривизны капель дисперсной фазы.

Несмотря на высокую дисперсность и высокую устойчивость к агрегации, разбавленные эмульсии не подходят для использования в качестве темплатов для получения коллоидосом, поскольку концентрация дисперсной фазы в таких системах невелика. В высококонцентрированных эмульсиях капли дисперсной фазы находятся в постоянном контакте, и получить в данном случае дискретные сферические капсулы не получится. Поэтому в качестве темплатов для получения коллоидосом целесообразно использовать концентрированные эмульсии.

1.2.1 Влияние краевого угла смачивания частиц на эффективность стабилизации эмульсий

Стабилизация эмульсий ПАВ, также как и стабилизация твердыми частицами, происходит посредством адсорбции, однако механизмы адсорбции отличаются, поскольку твердые частицы не обладают амфифильными свойствами. Закрепление твердых частиц на межфазной границе масло – вода основано на частичном смачивании поверхности твердых частиц водой и маслом.

Твердые частицы, применяемые для стабилизации эмульсий, могут быть как гидрофильными, так и гидрофобными. Частицы, имеющие краевой угол смачивания водной фазой (θ_{ow}) меньше 90° , стабилизируют прямые эмульсии, больше 90° – обратные (рис. 1.1) [25].

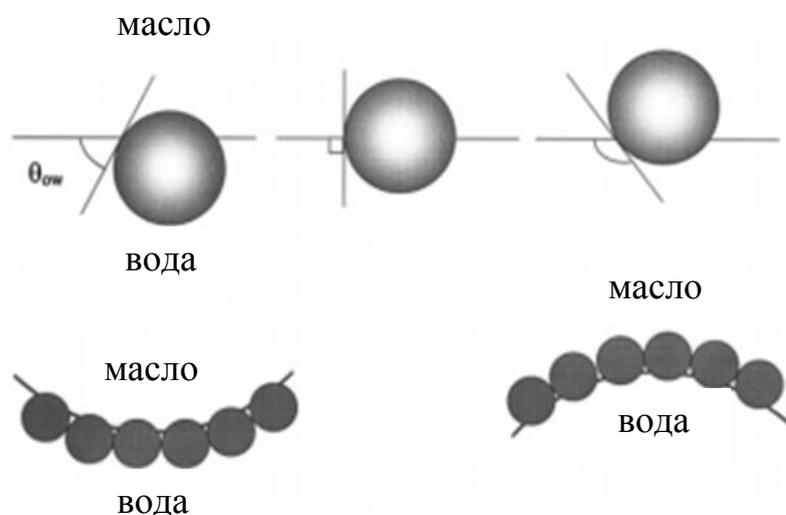


Рис 1.1. Расположение частиц на границе раздела фаз масло – вода и на поверхности капель дисперсной фазы в зависимости от краевого угла смачивания [25]

От величины краевого угла смачивания также зависит энергия прикрепления частицы к границе раздела двух несмешивающихся жидкостей и соответственно устойчивость образующихся эмульсий. Энергия E , требуемая для удаления частицы с межфазной границы, может быть рассчитана по уравнению:

$$E = \pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} (1 \pm \cos \theta_{ow})^2 \quad (1.1)$$

Где $\gamma_{\alpha\beta}$ – межфазное натяжение между двумя жидкими фазами; r – радиус частиц; знак “–” соответствует десорбции частиц в водную фазу, “+” – в масляную.

Как видно из уравнения наибольшую энергию адсорбции на межфазной границе имеют частицы, с краевым углом смачивания водной фазой 90° . Однако в данном случае при столкновении капель, покрытых такими частицами, будет

происходить их коалесценция, так как частицы одинаково хорошо смачиваются как дисперсионной средой, так и дисперсной фазой. При столкновении капля прослойка дисперсионной среды будет вытесняться из зоны контакта. Поэтому для стабилизации эмульсий обычно используются частицы с промежуточной смачиваемостью. Краевой угол смачивания таких НЧ составляет $30 - 70^\circ$. Для получения коллоидом необходимо использовать НЧ с промежуточным смачиванием.

1.2.2 Влияние размера частиц на дисперсность стабилизируемых эмульсий

Размер частиц оказывает влияние на энергию их адсорбции на межфазной поверхности. Из уравнения 1.1 следует, что энергия адсорбции частиц на межфазной поверхности прямо пропорциональна квадрату радиуса частиц. Авторами работы [26] были приведены данные зависимости энергии, необходимой для удаления сферических частиц различного размера ($\theta_{ow}=90^\circ$) с плоской межфазной границы (межфазное натяжение составляло $50 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$), при температуре 298 К (рис. 1.2).

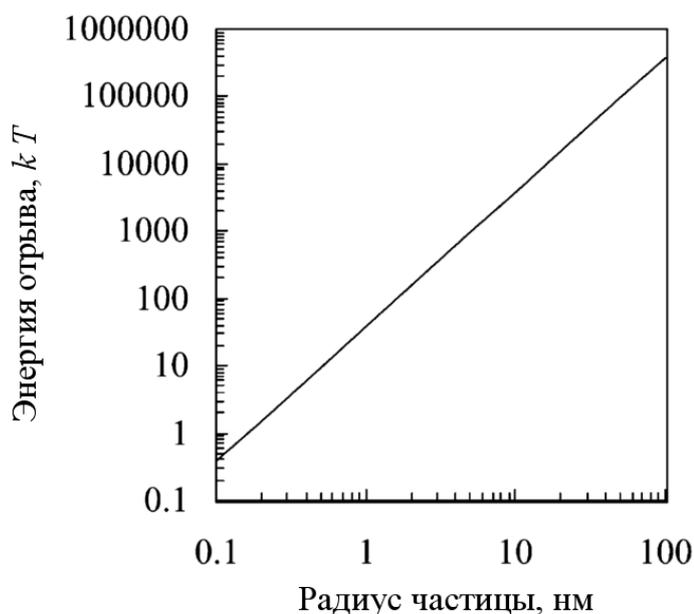


Рис. 1.2. Энергия отрыва НЧ с поверхности капли масла [26]

Следствием очень высокой энергии присоединения частиц к межфазной границе, относительно тепловой энергии kT , является то, что частицы

адсорбируются практически необратимо. Это резко отличается от поведения молекул ПАВ, которые могут, как адсорбироваться на межфазной поверхности, так и десорбироваться с неё. С другой стороны, поведение очень мелких частиц (радиусом $< 0,5$ нм) сравнимо с большинством молекул ПАВ. Энергия адсорбции таких НЧ на межфазной границе составляет всего несколько кТ, поэтому такие частицы легко десорбируются и не могут служить эффективными стабилизаторами.

Влияние размера частиц на дисперсность, стабилизируемых ими эмульсий, было исследовано в работе [27]. В качестве стабилизатора были использованы НЧ SiO_2 с диаметром 5, 12, 25 и 80 нм. Поверхность НЧ была модифицирована. Доля органической фазы составляла 0,095, 0,049, 0,035 и 0,024 при стабилизации частицами диаметром 5, 12, 25 и 80 нм, соответственно. В качестве дисперсной фазы эмульсий был использован декан, водная фаза состояла из 0,5 мас.% суспензий НЧ. Объемное соотношение масляной и водной фаз было 1:1. Эмульсии получали ультразвуковым воздействием на смесь водной и масляной фаз. Зависимость диаметра капель от диаметра стабилизирующих НЧ приведена на рис. 1.3.

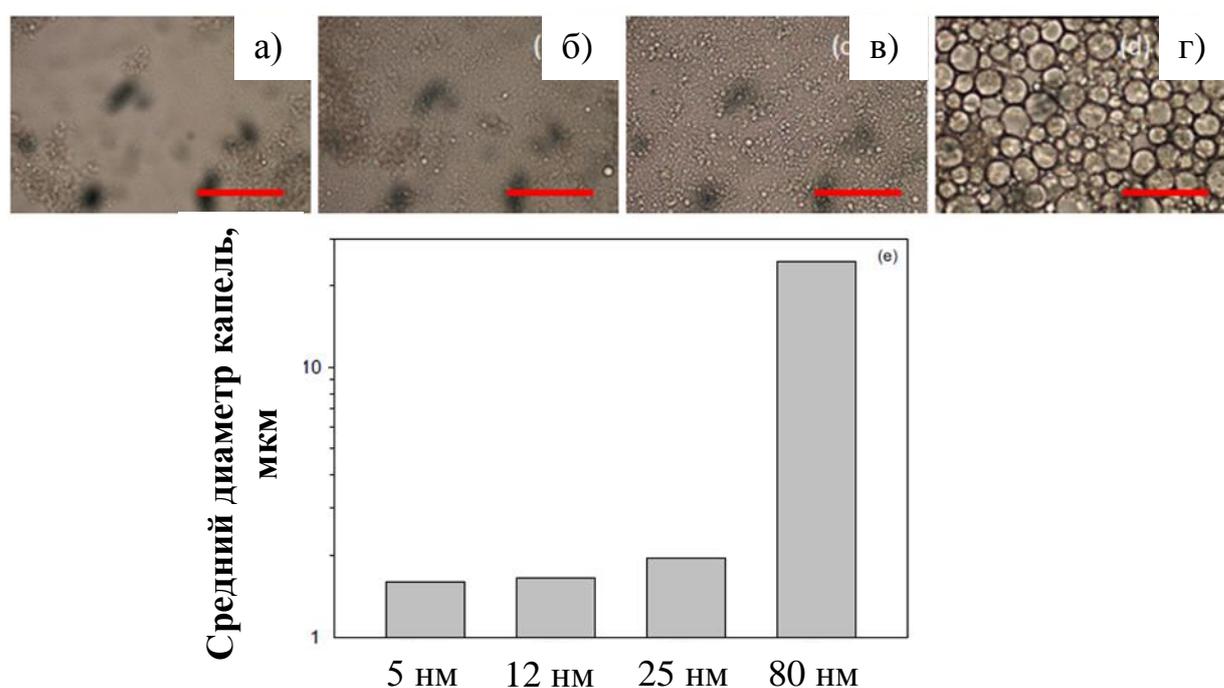


Рис. 1.3. Влияние диаметра НЧ SiO_2 на размер капель прямых эмульсий [27]

По предположению авторов более мелкие частицы в большей степени подвержены броуновскому движению и поэтому они быстрее диффундируют к межфазной границе масло / вода. В работе [28] также сообщалось, что более мелкие НЧ SiO₂ в большей степени вовлечены в броуновское движение, поэтому увеличивается вероятность их попадания на межфазную границу.

Следует отметить, что исследованные авторами [27] эмульсии стабилизировались НЧ не только разного размера, но и с различным ζ-потенциалом (табл. 1). Поэтому их вывод об образовании эмульсий с более мелкими каплями дисперсной фазы при стабилизации НЧ диаметром 5-25 нм не совсем корректен.

Табл. 1. ζ-потенциал НЧ SiO₂ разного размера [27]

Диаметр НЧ, нм	ζ-потенциал НЧ, мВ
5	-28,16 ± 4,83
12	-29,82 ± 2,35
25	-36,75 ± 1,10
80	-48,59 ± 1,35

В работе [29] сообщалось об увеличении среднего диаметра капель эмульсии, стабилизированной гидрофильными НЧ SiO₂, с ростом размера НЧ от 5,5 до 34 нм рис. 1.4. Исследованные эмульсии имели следующий состав. Дисперсная фаза состояла из смеси гептана с катионным ПАВ додецилтриметиламмонийбромидом. Доля дисперсной фазы составляла 20 об.%, концентрация ПАВ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве дисперсионной среды были использованы 2 мас.% водные дисперсии гидрофильных НЧ SiO₂. рН дисперсионной среды – 9,5.

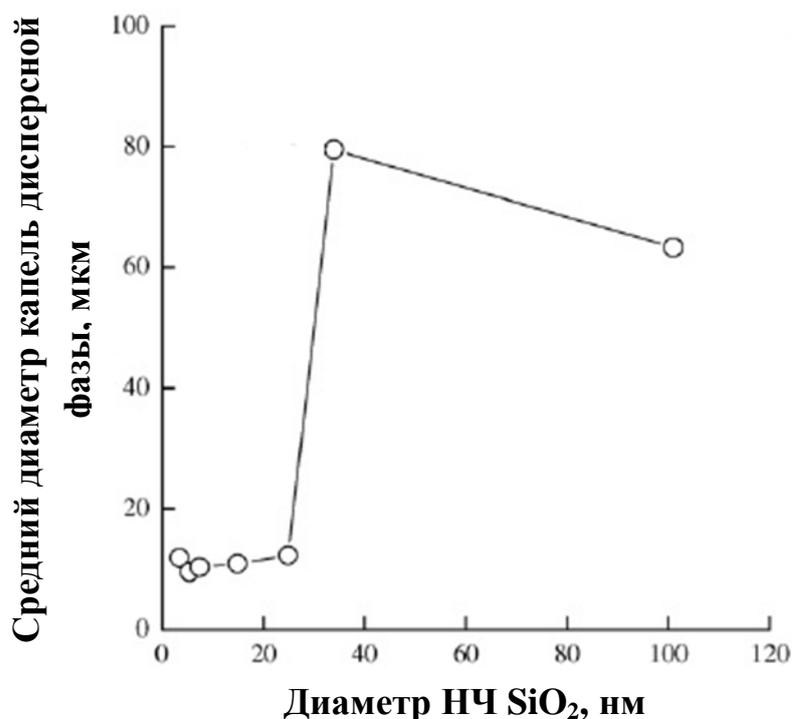


Рис. 1.4. Зависимость среднего диаметра капель дисперсной фазы от диаметра стабилизирующих НЧ [29]

С ростом размера НЧ до 25 нм размер капель дисперсной фазы в эмульсиях практически не изменялся. Однако при стабилизации эмульсий НЧ размером 34 нм диаметр капель дисперсной увеличивался значительно. В работе не приведены значения ζ -потенциалов НЧ разного размера. Авторами был сделан вывод, что эмульсии, стабилизированные более крупными НЧ, являются менее устойчивыми. Данное заключение подтверждается в работах [30].

В работе [31] было исследовано влияние размера гидрофобных частиц полистирольного латекса на устойчивость В/М эмульсий к седиментации. В качестве дисперсной фазы эмульсий использовали раствор NaCl с концентрацией 10^{-3} М, дисперсионной среды – циклогексан. Объемное соотношение воды и циклогексана было равным 1. Концентрация частиц латекса в водной фазе составляла 2 мас.%. Для стабилизации эмульсий были использованы частицы диаметром 2,7, 1,5, 0,81, 0,63, 0,40 и 0,21 мкм. Зависимости доли отслоившейся дисперсионной среды от времени приведены на рис. 1.5.

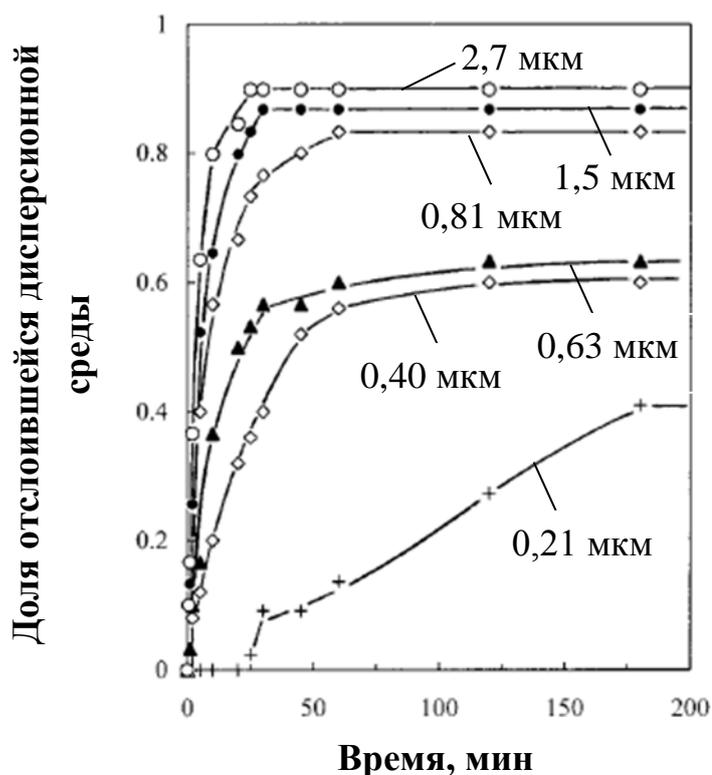


Рис. 1.5. Устойчивость к седиментации эмульсий вода-в-циклогексане, стабилизированных частицами полистирола разного размера [31]

С увеличением диаметра частиц устойчивость эмульсий к седиментации снижалась. Во всех случаях эмульсии не расслаивались полностью. После отслаивания определенной доли циклогексана дальнейшее выделение дисперсионной среды прекращалось. В эмульсиях, стабилизированных более крупными частицами, доля дисперсной фазы со временем увеличивалась до 0,9. Однако такие эмульсии оставались устойчивыми к коалесценции. Устойчивость к седиментации эмульсий, стабилизированных мелкими частицами, была выше, поскольку мелкие частицы флокулировали в большей степени по сравнению с крупными.

Так как целью данной работы является получение коллоидосом на основе эмульсий, стабилизированных НЧ, то для стабилизации эмульсий необходимо использовать НЧ оксида кремния, размер которых не превышает 25 нм, поскольку, исходя из литературных данных, дальнейшее увеличение размера НЧ приводит к значительному росту размеров капель дисперсной фазы. Нижний

предел размеров НЧ ограничивается 3-5 нм, так как энергия адсорбции в данном случае сравнима с энергией теплового движения.

1.2.3 Влияние концентрации наночастиц на эффективность стабилизации эмульсий

В процессе стабилизации эмульсий на каплях дисперсной фазы образуется слой частиц, который может иметь различную структуру. Тип образующихся структур зависит от размера и концентрации частиц, их физико-химических параметров. Автором работы [32] были описаны три возможных механизма стабилизации капель эмульсий частицами (рис. 1.6).

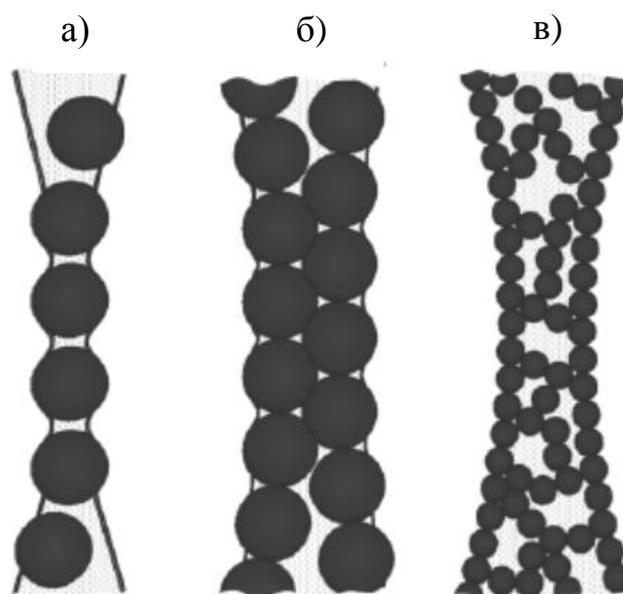


Рис. 1.6. Структура межфазного слоя, разделяющего капли жидкости, при стабилизации твёрдыми частицами: а) монослой, б) бислой, в) разветвлённая сетка агрегатов НЧ [32]

Первый тип стабилизации эмульсий заключается в образовании на поверхности капель дисперсной фазы разреженного слоя частиц (рис. 1.6 а). При данном типе стабилизации протекает мостиковая флокуляция капель с частично покрытой НЧ поверхностью (рис. 1.7) [33]. Мостиковая флокуляция имеет место только в тех системах, в которых краевой угол смачивания частиц водной фазой $\theta_w < 90^\circ$ (обычно от 30° до 70°). Плотный мостиковый монослой стабилизирует

жидкую пленку между каплями, таким образом, предотвращая их коалесценцию, при этом капли вне области контакта могут быть едва покрыты частицами. В работе [34] сообщалось об образовании устойчивых к коалесценции эмульсий при заполнении поверхности капель дисперсной фазы частицами всего на 29 %. Эмульсии могут быть устойчивы к коалесценции и при более низком покрытии поверхности капель частицами. Например, авторы работы [35] получали стабильные эмульсии при покрытии поверхности капель частицами только на 5 %. Устойчивость к коалесценции таких эмульсий не может быть объяснена стерической стабилизацией. В работе [36] авторы подробно описали методы создания и разрушения мостиковых структур в эмульсиях.

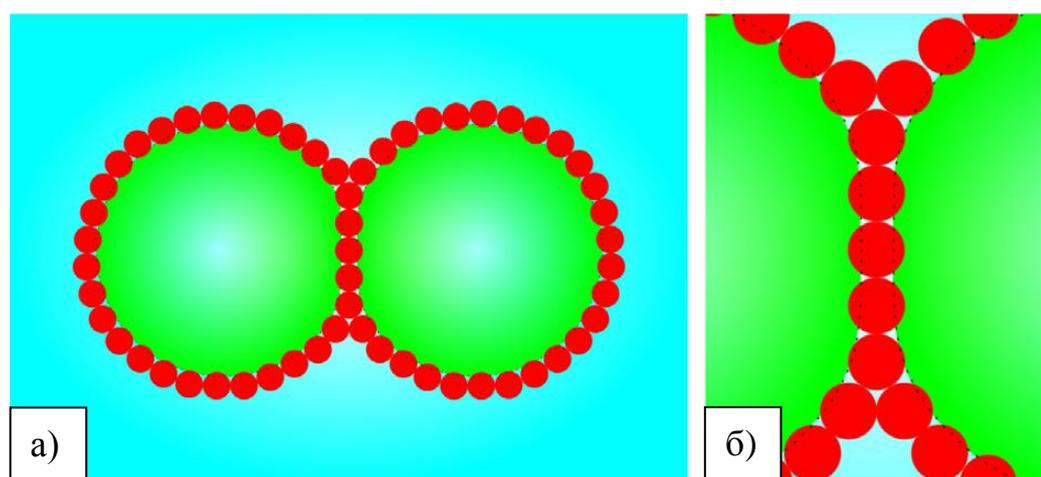


Рис. 1.7. Изображение капель эмульсии, объединённых мостиком из твёрдых частиц [36]

Второй тип стабилизации осуществляется при образовании на поверхности капель плотно упакованного монослоя из адсорбированных частиц. При коагуляции таких капель в зоне контакта образуется прослойка, представляющая собой бислой НЧ, который препятствует коалесценции капель (рис. 1.6 б).

Третьим типом стабилизации является образование разветвлённой сетки из агрегатов частиц в объеме дисперсионной среды (рис. 1.6 в). При этом образуется трёхмерная сетка частиц, препятствующая движению и как следствие агрегации капель дисперсной фазы [32]. Эмульсии, стабилизированные разветвлённой сетью агрегатов, устойчивы не только к коалесценции, но и к обратной седиментации.

Влияние концентрации НЧ на дисперсность эмульсий было изучено в работе [37]. Авторами работы была описана стабилизация эмульсий в трёх концентрационных диапазонах НЧ (рис. 1.8).

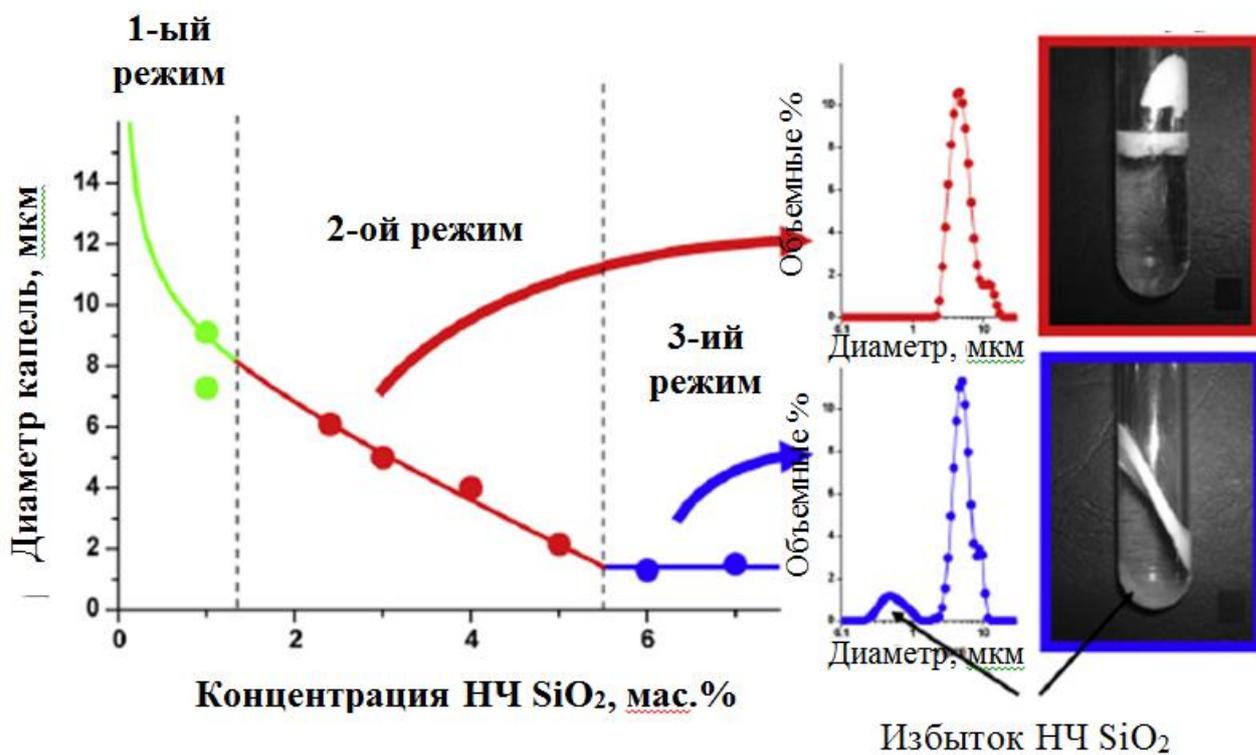


Рис. 1.8. Стабилизация эмульсий в зависимости от концентрации НЧ SiO₂ [37]

В случае низкой концентрации НЧ (1-ый диапазон) может быть стабилизирована только небольшая межфазная поверхность, так как количества НЧ для заполнения поверхности капель и стабилизации эмульсии недостаточно. Поэтому с течением времени в таких эмульсиях протекала коалесценция. В процессе коалесценции размер капель дисперсной фазы увеличивался, а межфазная поверхность уменьшалась. В определенный момент в системе наступало равновесие, при котором количество НЧ становилось достаточным для заполнения поверхности капель [38-40]. Такое явление называется «ограниченной коалесценцией» и характеризуется протеканием коалесценции в эмульсиях до того момента пока поверхность капель дисперсной фазы полностью не заполнится частицами.

При высокой концентрации НЧ (3-ий диапазон) происходило образование высокодисперсных эмульсий. Однако для получения эмульсий с высокой

межфазной поверхностью необходим эффективный процесс эмульгирования. В том случае если процесс эмульгирования недостаточно эффективен для создания необходимой межфазной области, на которой могли бы адсорбироваться все НЧ, то часть НЧ остается в виде суспензии в дисперсионной среде.

Во 2-м диапазоне средний диаметр капель эмульсии изменяется в зависимости от соотношения масс масляной фазы и НЧ ($M_{\text{масло}}/M_{\text{частицы}}$) в соответствии с уравнением 1.2 [37,41]. Однако α_{solid} не может быть постоянным.

$$D = \frac{6}{\rho_{\text{масло}} \alpha_{\text{частицы}}} \frac{M_{\text{масло}}}{M_{\text{частицы}}} \quad (1.2)$$

Где $\rho_{\text{масло}}$ – плотность масла, $\alpha_{\text{частицы}}$ – масса частиц, приходящаяся на единицу поверхности.

Однако есть некоторые ограничения, при которых данное уравнение не применимо:

- при неполном покрытии капель дисперсной фазы частицами [33,42-45];
- при адсорбции агрегатов частиц на поверхности капель. В работе [37] дано геометрическое соотношение, связанное с фрактальной размерностью агрегатов частиц;

Опираясь на результаты, приведенные в литературе, можно сделать вывод, что для получения устойчивых к коалесценции эмульсий, которые можно было бы использовать в качестве темплатов для создания коллоидосом, необходимым условием является образование на поверхности капель дисперсной фазы плотно упакованного слоя из НЧ. Если провести сшивку НЧ на поверхности капель до начала интенсивного процесса обратной седиментации, то могут быть получены дискретные микрокапсулы с оболочкой из НЧ.

В случае разреженного слоя НЧ образование коллоидосом не рационально, поскольку образование плотного монослоя из НЧ в данном случае происходит только в области контакта соседних капель (мостиковая флокуляция). На основе эмульсий, стабилизированных разветвленной сеткой агрегатов, получить коллоидосомы также невозможно. Однако такие дисперсные системы перспективны для получения материалов со структурированной дисперсионной средой, например, в пищевой, лакокрасочной продукции.

1.2.4 Влияние формы наночастиц на эффективность стабилизации эмульсий

Анизотропия формы частиц является одним из факторов, влияющим на упаковку частиц на межфазной поверхности [46,47] и, следовательно, на стабильность эмульсий. Соотношение сторон НЧ, определяемое как отношение длины частицы к ее ширине [48], можно рассматривать как критерий, отражающий анизотропию формы частиц. В работе [47] было исследовано влияние формы и коэффициента формы на устойчивость эмульсий М/В. В качестве фазы масло был использован декан, водной фазы – суспензии частиц гематита в воде. Авторы использовали для стабилизации эмульсий несферические гидрофильные частицы гематита с соотношением сторон (коэффициентом формы) от 1 до 6. Эмульсии получали, встряхивая вручную смеси, состоящие из равных объемов декана и 1 мас.% суспензий частиц, в течение 1 мин. Изображения полученных эмульсий приведены на рис. 1.9.

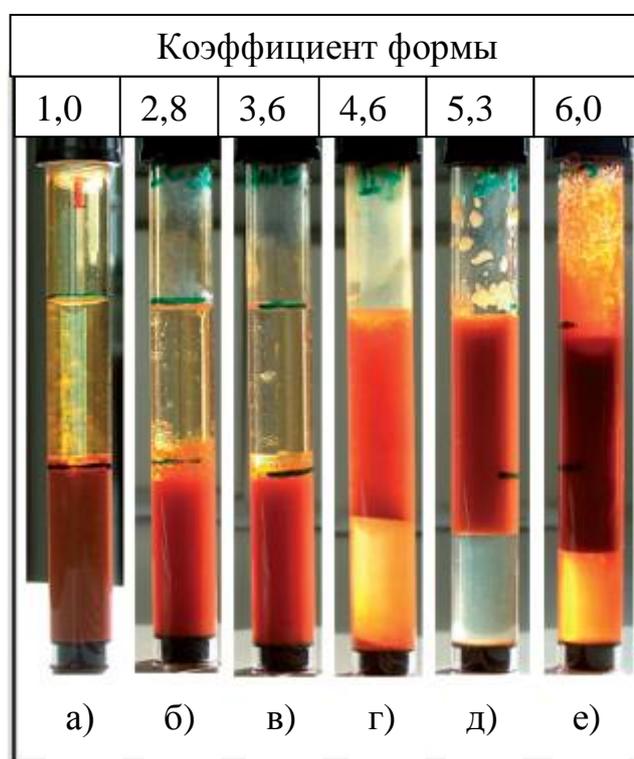


Рис. 1.9. Влияние коэффициента формы частиц гематита на устойчивость эмульсий, состоящих из равных объемов декана и 1 мас.% водных суспензий гематита. Коэффициент формы частиц варьировался (а) 1,0 (б) $2,8 \pm 0,7$ (в) $3,6 \pm 0,8$ (г) $4,6 \pm 0,9$ (д) $5,3 \pm 0,8$ и (е) 6 ± 1 [47]

В случае сферических частиц и частиц с коэффициентом формы до $3,6 \pm 0,8$ эмульсии расслаивались на составляющие фазы. При использовании в качестве стабилизаторов частиц с коэффициентом формы, равным $4,6 \pm 0,9$ и выше, происходило образование устойчивых к коалесценции эмульсий, внешний вид которых не изменялся в течение 10 мес. Таким образом, авторы пришли к выводу, что существует критическое соотношение длины и ширины частиц, при котором коалесценции в эмульсиях не наблюдается. Устойчивость эмульсий, по мнению авторов, обеспечивалась образованием плотно упакованного монослоя частиц. Следует отметить, что плотность упаковки частиц на поверхности капель дисперсной фазы изменялась нелинейно с ростом соотношения сторон частиц [49,50]. Максимальная плотность упаковки достигалась при использовании анизотропных частиц с коэффициентом формы, равным примерно 1,8 [47]. Кроме того, сообщалось об увеличении устойчивости эмульсий к обратной седиментации с ростом концентрации частиц при постоянном соотношении сторон. Поэтому можно сделать вывод, что частицы с достаточно высоким соотношением сторон могут эффективно стабилизировать эмульсии даже при низких концентрациях частиц.

О влиянии формы частиц на устойчивость эмульсий также сообщалось в работе [51]. Исходя из их результатов, было показано, что кубические частицы образовывали монослой. Упаковка частиц в слое адсорбированных микрочастиц была промежуточной между гексагональной и кубической. Плотность упаковки кубических частиц в монослой достигала 90 % и была выше, чем для сферических частиц. Кубические частицы в адсорбционном слое ориентировались параллельно одной из их плоских сторон, в то время как "арахисовидные" частицы предпочтительно прикреплялись параллельно их длинной стороне. При образовании межфазных слоев из кубических и "арахисовидных" микрочастиц гематита происходило образование и стабилизация эмульсий декана-в-воде. Данные эмульсии были устойчивы к коалесценции в течение 1 года.

В работе [52] сообщалось о стабилизации эмульсий Янус-частицами разной формы. Конечная форма Янус-частиц в процессе синтеза зависела от pH среды.

Дискообразной форме частиц соответствовал рН дисперсионной среды 2,2, сферической – 6,0 и гантелевидной – 11,0 (рис. 1.10 а). Гидрофобная часть Янус-частиц была образована полистиролом, гидрофильная – акриловой кислотой. Изменение формы Янус-частиц сопровождалось изменением их амфифильности.

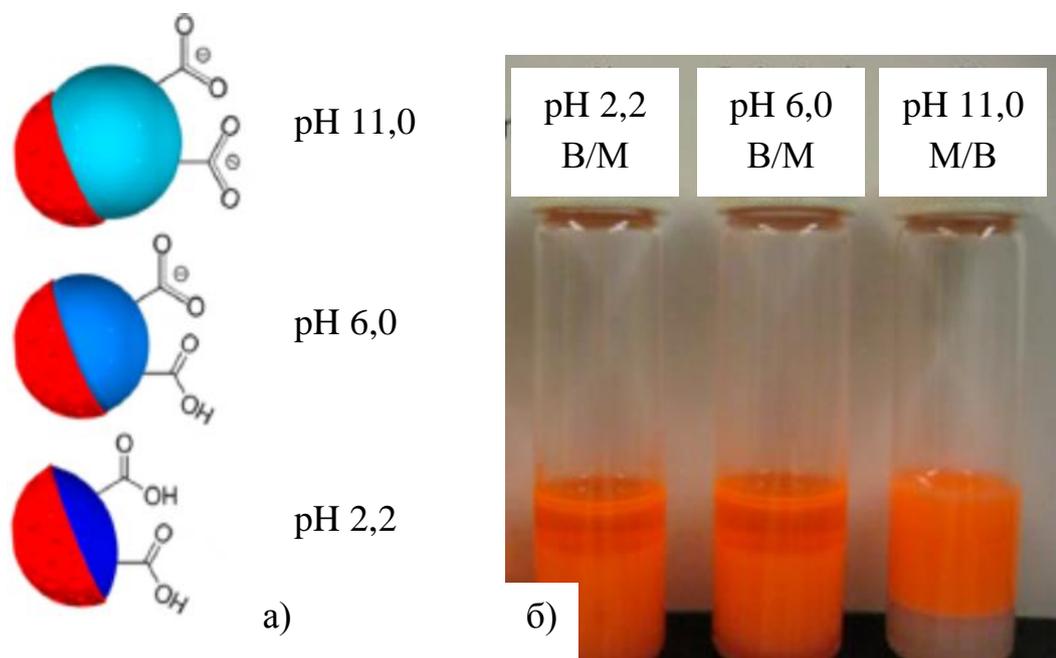


Рис. 1.10. Схематическое изображение Янус-частиц при различных значениях рН дисперсионной среды (а). Внешний вид эмульсий, стабилизированных Янус-частицами (б) [52]

При рН дисперсионной среды 2,2 гидрофильная часть Янус-частиц имела меньший объем по сравнению с гидрофобной. Поэтому данные частицы являлись гидрофобными и стабилизировали обратные эмульсии (рис. 1.10 б). При рН 6 объемы гидрофильной и гидрофобной частей Янус-частиц были приблизительно равны. Такие частицы должны были иметь краевой угол смачивания 90° и не должны были стабилизировать эмульсии, однако авторами были получены обратные эмульсии (рис. 1.10 б). В случае рН дисперсионной среды 11,0 частицы становились гидрофильными и стабилизировали прямые эмульсии (рис. 1.10 б), так как гидрофильная часть Янус-частиц значительно увеличивалась в объемах и занимала больший объем по сравнению с гидрофобной.

Для получения коллоидосом необходимо образование на поверхности капель дисперсной фазы оболочки из плотно упакованных НЧ. В случае монодисперсных НЧ наибольшая плотность упаковки достигается при использовании НЧ сферической и кубической формы.

1.2.5 Влияние ионной силы дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных частицами

Как известно на поверхности коллоидных частиц располагаются различные поверхностные группы, такие как гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и другие, которые диссоциируют в полярной дисперсионной среде. Количество и заряд таких групп влияют на заряд частиц, а также на их электростатическое взаимодействие и агрегативную устойчивость. Введение в систему, содержащую коллоидные частицы, электролитов может вызывать снижение ζ -потенциала частиц и устойчивости дисперсных систем. Двухзарядные ионы в большей степени влияют на ζ -потенциал частиц, чем однозарядные, так как у них не только выше электростатическое взаимодействие с потенциалопределяющими ионами, но и значительно сильнее проявляется специфическая адсорбция, приводящая к повышению степени заполнения слоя Штерна.

В работе [33] авторами было исследовано влияние концентрации NaCl на структуру образующегося на плоской поверхности монослоя частиц. Плоские монослои, состоящие из частиц SiO₂ микрометрового размера, были сформированы на межфазной границе октан / вода и исследованы с помощью оптической микроскопии. При концентрации NaCl в водной фазе равной 10 мМ происходило формирование неупорядоченного слоя, состоящего из слабо гидрофобизированных частиц SiO₂, имеющих краевой угол смачивания $\theta = 65^\circ$ (рис. 1.11 а). Сильно гидрофобизированные частицы ($\theta = 152^\circ$) при концентрации NaCl в водной фазе 100 мМ образовывали монослой, с упорядоченной гексагональной структурой (рис. 1.11 б). Однако частицы в данном случае располагались на достаточно большом расстоянии друг от друга (50 мкм).

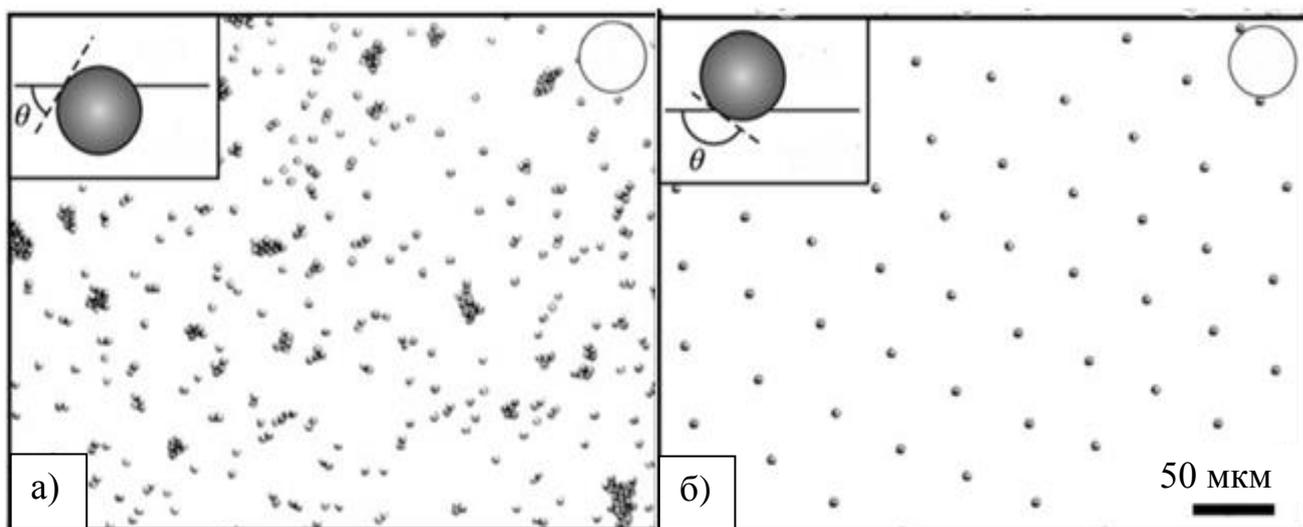


Рис. 1.11. Изображения горизонтальных, плоских монослоев частиц SiO_2 на межфазной поверхности октан / вода, через 1 ч после их формирования. Диаметр частиц 3 мкм, краевые углы смачивания а) 65° и б) 152° . Водная фаза содержала 10 и 100 мМ NaCl, соответственно [33]

Слабое отталкивание между менее гидрофобными частицами ($\theta = 65^\circ$) было недостаточным, для предотвращения их притяжения. Поэтому частицы агрегировали и формировали неупорядоченные слои при низких концентрациях электролита в водной фазе (10 мМ NaCl). Между более гидрофобными частицами диоксида кремния ($\theta = 152^\circ$), при более высокой концентрации электролита в водной фазе 100 мМ NaCl, преобладало сильное дальнее кулоновское отталкивание [53].

Авторами [54] было показано, что увеличение концентрации NaCl в водной фазе оказывало незначительное влияние на структуру плоского слоя частиц SiO_2 , образующегося на межфазной границе октан / вода (рис. 1.12). Используемые частицы SiO_2 имели краевой угол смачивания 129° , а их диаметр составлял 1 мкм. Такие частицы даже при высокой концентрации электролита в водной фазе (1 М NaCl) не агрегировали и имели упорядоченную гексагональную структуру, а расстояние между центрами частиц составляло около 8 мкм.

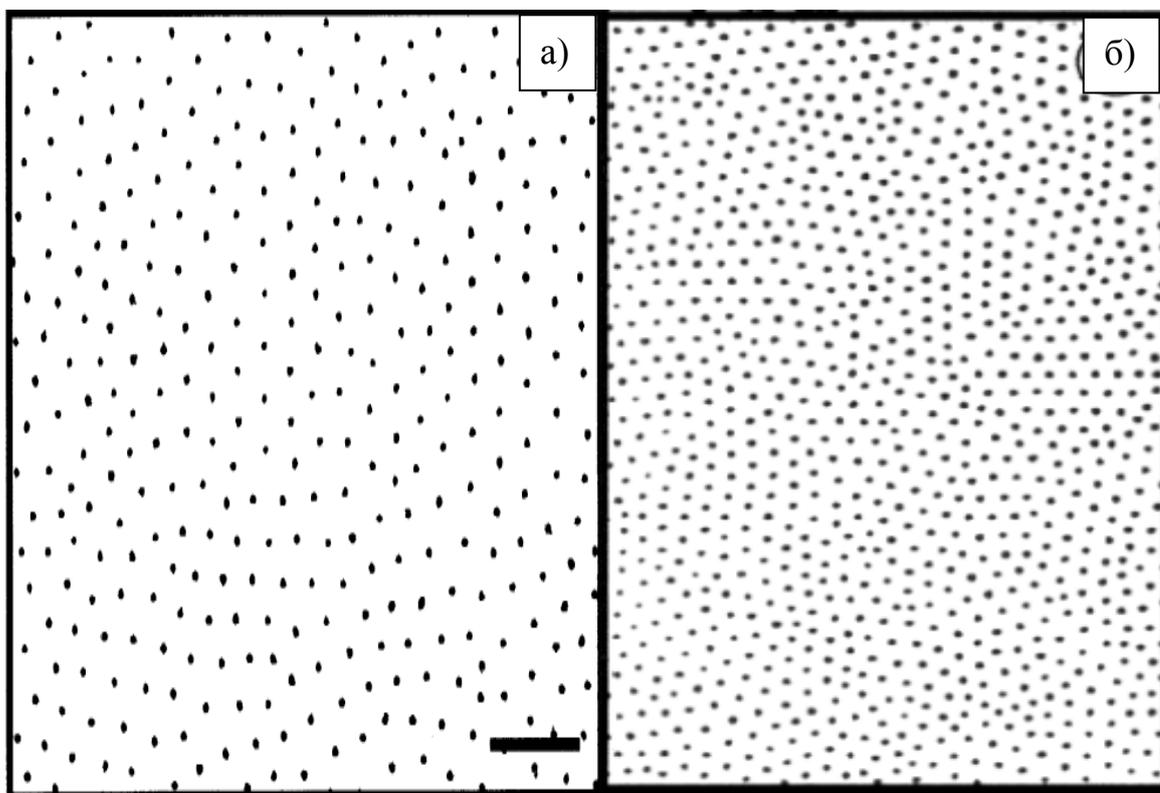


Рис. 1.12. Структура слоя частиц SiO_2 диаметром 1 мкм, образующаяся на межфазной границе октан/вода (краевой угол смачивания частиц водной фазой 129°). Концентрация NaCl в водной фазе составляла а) 1 М, б) 0 М [54]

Полученные результаты показали, что между частицами SiO_2 , имеющими высокий краевой угол смачивания, существуют силы отталкивания, действие которых является достаточным для предотвращения агрегации частиц. Другой причиной возникновения сильного отталкивания может служить диполь-дипольное взаимодействие [55,56].

В работе было изучено влияние агломерации НЧ, вызванной введением электролитов, на устойчивость эмульсий М/В [57]. Авторы исследовали влияние добавок NaCl на эффективность стабилизации эмульсий толуола-в-воде гидрофильными дискообразными НЧ лапонитовой глины. Диаметр частиц составлял 30 нм, а толщина дисков 1 нм. В зависимости от концентрации НЧ и электролитов в дисперсиях НЧ происходило образование различных структур рис. 1.13.

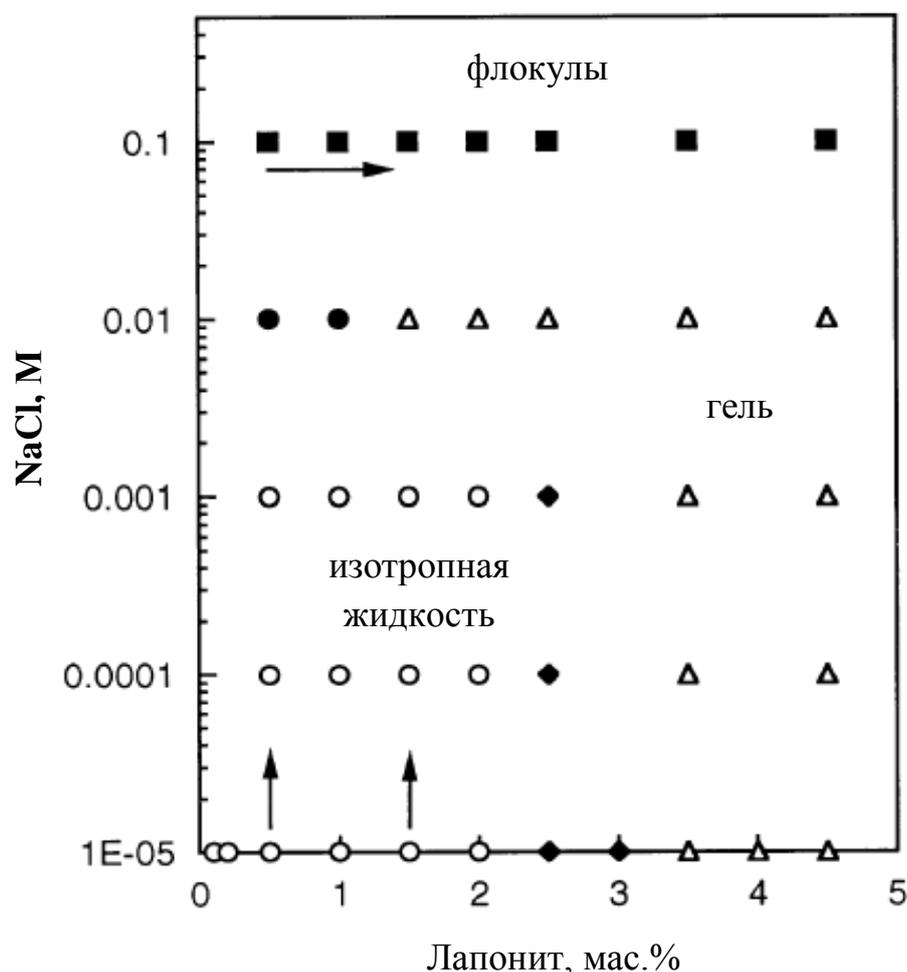


Рис. 1.13. Фазовая диаграмма водных дисперсий лапонита в присутствии NaCl при 25 °С. Точки вдоль абсциссы (10^{-5} М NaCl) относятся к дисперсиям, не содержащим электролита. Прозрачная жидкость (○); прозрачный гель (◆); мутный гель (Δ); мутный и вязкий гель (●); рыхлый осадок и прозрачная надосадочная жидкость (■) [57]

Эмульсии толуола-в-воде, устойчивые в течение шести месяцев, были получены при концентрациях электролита, вызывавших флокуляцию НЧ лапонита.

В другом исследовании [58] сообщалось, что ζ -потенциал положительно заряженных пластинчатых частиц двойных слоистых гидроксидов, размером от 50 до 300 нм, постепенно уменьшался с увеличением концентрации электролита. Уменьшение ζ -потенциала частиц сопровождалось их адсорбцией на межфазной границе масло / вода с образованием сетки частиц, которая стабилизировала

капли эмульсии жидкого парафина-в-воде. В работе [59.] сообщалось о значительном увеличении гидрофобности различных частиц, состоящих из монтмориллонита, стекла и кальцита, из-за влияния многовалентных ионов. Авторы приписывали инициированную электролитами гидрофобизацию частиц действием мультивалентных ионов, уменьшающих ζ -потенциал частиц.

Авторами статьи [60] было показано, что с ростом концентрации NaCl в эмульсиях парафина-в-воде, стабилизированных НЧ Fe_3O_4 , происходила инверсия фаз. При концентрациях NaCl ниже 0,2 М происходило образование эмульсий М/В, выше – В/М. НЧ Fe_3O_4 имели диаметр 12 нм и были покрыты двумя слоями олеиновой кислоты. Концентрация НЧ в водной фазе составляла 1 мас.%. На рис. 1.14 приведены значения доли отслоившейся дисперсионной среды и дисперсной фазы в эмульсиях за 3 мес.

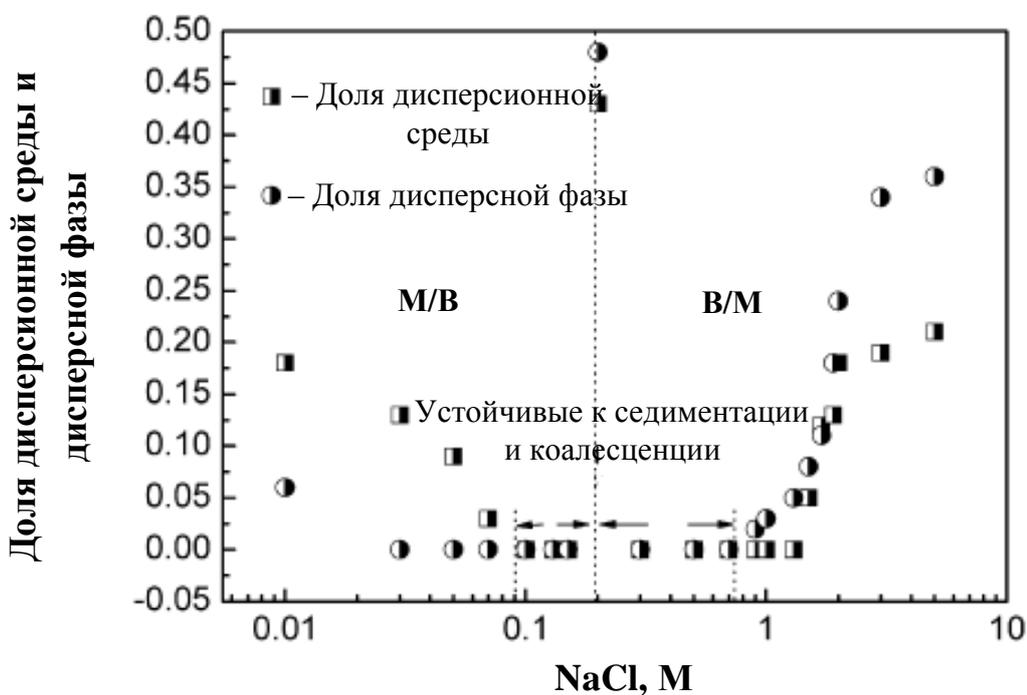


Рис. 1.14. Устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Fe_3O_4 , при различных концентрациях NaCl через 3 мес после получения. рН исходной водной дисперсии 8,30 [60]

Из рис. 1.14 видно, что в диапазоне концентраций NaCl 0,09-0,16 происходило образование эмульсий М/В устойчивых как к коалесценции, так и к обратной седиментации. Образование устойчивых к коалесценции и обратной седиментации эмульсий В/М происходило при концентрациях NaCl 0,30-0,62 М. При концентрации NaCl 0,2 М образование устойчивых эмульсии не происходило, за 3 мес данные эмульсии практически полностью расслаивались на составляющие фазы. В диапазонах концентрации NaCl от 0,03 до 0,09 М и от 0,62 до 2,00 М эмульсии были устойчивы к коалесценции, но неустойчивы к обратной седиментации. При концентрациях NaCl ниже 0,03 и выше 2,0 М эмульсии были неустойчивы как коалесценции, так и к обратной седиментации.

В работе [61] также сообщалось об изменении типа эмульсии с ростом концентрации электролита. В качестве стабилизатора эмульсий были использованы НЧ полистирольного латекса с карбоксильными группами на поверхности. Диаметр НЧ составлял 200 нм. При концентрации NaCl до 0,66 М эмульсий имели тип В/М, выше 0,66 – М/В. рН дисперсионной среды эмульсий составлял 10,6.

В большом количестве работ описано влияние концентрации электролитов на реологические свойства эмульсий, стабилизированных НЧ. Для обеспечения достаточной эластичности и стойкости капель к сдвиговой деформации модуль динамической упругости эмульсий должен быть достаточно высоким [62,63]. Увеличение модуля упругости эмульсий происходит при образовании структурной сетки в непрерывной водной фазе.

В работе [64] авторы сообщали о критической концентрации электролита (около 1 мМ NaCl), выше которой скорость седиментации резко снижалась. Обнаружено, что формирование вязкоупругой трехмерной сетки взаимосвязанных НЧ SiO₂ и капель эмульсии является причиной существенного увеличения устойчивости эмульсий силиконового масла-в-воде (рис. 1.15).

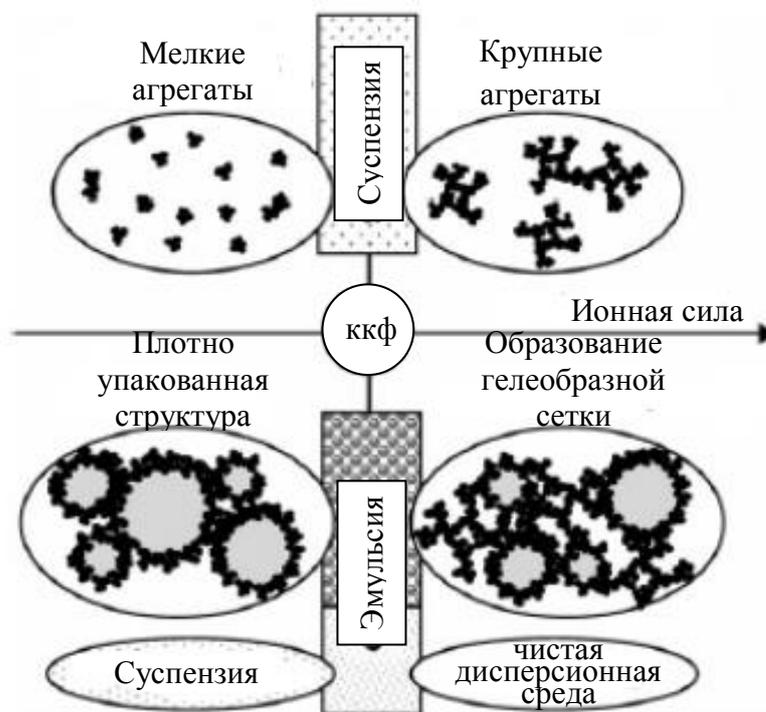


Рис. 1.15. Схематическая иллюстрация влияния электролита на структуру агрегатов НЧ в водных суспензиях (сверху) и эмульсиях (снизу), при ионных силах ниже (слева) и выше (справа), критической концентрации флокуляции водной суспензии [64]

В работе [65] было исследовано влияние НЧ SiO_2 диаметром 6 нм, модифицированных (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом, на реологические свойства эмульсий бромгексадекана-в-воде. Влияние НЧ SiO_2 на вязкость эмульсии при различных концентрациях CaCl_2 измерялось при помощи вибрационной вискозиметрии. Авторы сообщали о снижении модуля упругости (G_0') эмульсий до значения в 2 Па из-за высокой степени покрытия поверхности НЧ (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом (4 мкМ/м^2) при концентрации CaCl_2 – 1 мас.%. Они объясняли уменьшение G_0' влиянием (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана, как модификатора поверхности НЧ. Присутствие модификатора минимизировало взаимодействие между депротонированными силанольными группами и ионами Ca^{2+} , что, в свою очередь, уменьшало межчастичное взаимодействие и снижало вероятность образования сетки из агрегированных НЧ. Значительное уменьшение G_0' заметно в сравнении с работой [62], в которой были использованы 2 мас.% дисперсии НЧ частично гидрофобного SiO_2 с диаметром 204 ± 20 нм. Поверхность НЧ была функционализирована гексадецилтриметоксисиланом. Авторами были получены

значения модуля упругости эмульсии 200 Па в присутствии 50 мМ NaCl (0,29 мас.%), что значительно ниже концентрации соли, использованной в работе [65]. Поэтому можно сделать вывод, что НЧ могут не только стабилизировать эмульсии М/В, но также могут влиять на реологические свойства эмульсий.

В данном разделе показано, что использование электролитов оказывает влияние на гидрофильность частиц. Такой эффект может быть использован в случае стабилизации эмульсий гидрофильными частицами, которые не адсорбируются на поверхности капель дисперсной фазы и тем самым не стабилизируют эмульсии. Введение электролитов в систему, содержащую гидрофильные частицы, будет приводить к снижению гидрофильности частиц и их адсорбции на межфазной поверхности. Основное преимущество электролитов заключается в том, что проводить достаточной трудоемкий процесс модификации поверхности частиц органическими соединениями не нужно.

1.2.6 Влияние температуры на устойчивость эмульсий

С ростом температуры межмолекулярные силы на границе раздела масло / вода резко снижаются. Так же с ростом температуры происходит снижение межфазного натяжения, на этом эффекте основан метод температурной инверсии фаз, используемый для получения эмульсий, стабилизированных ПАВ, поскольку молекулы ПАВ, особенно этоксилированные, более чувствительны к изменению температуры [66-68]. Увеличение температуры сопровождается ростом тепловой энергии НЧ. Однако энергия адсорбции НЧ на межфазной поверхности значительно превышает их тепловую энергию. Поэтому изменение температуры не должно оказывать значительного влияния на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ.

Введение НЧ в состав эмульсий, стабилизированных ПАВ, может значительно увеличивать устойчивость эмульсий к коалесценции. В работе [69] сообщалось об увеличении термической устойчивости эмульсий М/В при использовании для стабилизации смеси НЧ, ПАВ и полимера по сравнению с эмульсиями, стабилизированными смесями ПАВ и полимера. В качестве масляной фазы было использовано смазочное масло с температурой вспышки около 488 К и плотностью 0,97 г/см³. В качестве стабилизаторов использовались гидрофильные НЧ SiO₂ диаметром 15 нм или частично гидрофобизированные НЧ глины (<80 нм) в смеси с додецилсульфатом натрия и полиакриламидом.

Исходя из результатов, эмульсии, стабилизированные смесью ПАВ и полимера, были устойчивы к коалесценции при температурах ниже 318 К. В диапазоне температур от 318 до 334 К в эмульсиях наблюдалось увеличение подвижности капель дисперсной фазы, и интенсифицировался процесс коалесценции. Размер капель дисперсной фазы значительно увеличивался (рис. 1.16 а). При температуре выше 334 К эмульсии полностью расслаивались.

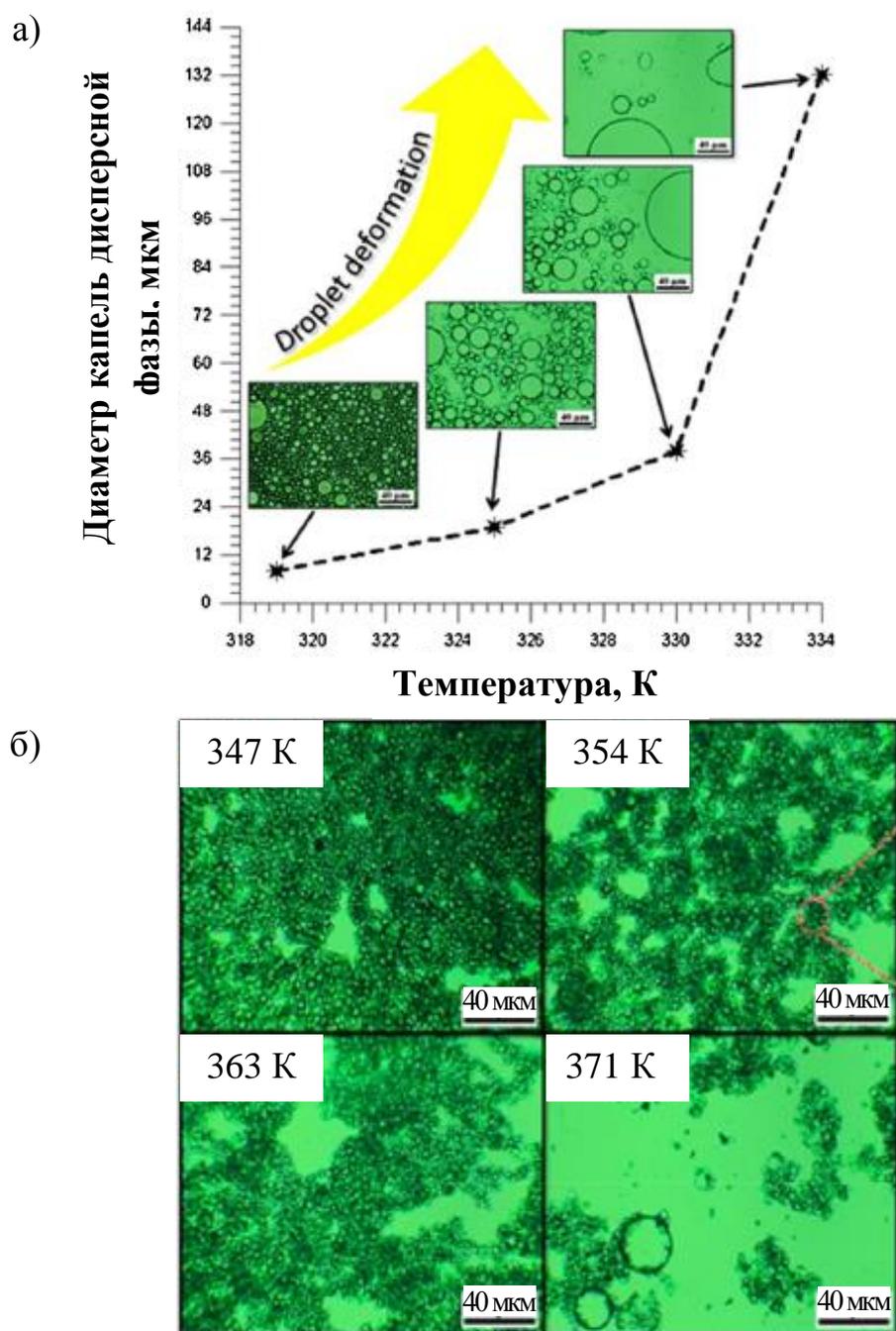


Рис. 1.16. Зависимость размера капель от температуры в эмульсиях, стабилизированных смесью ПАВ и полимера (а); микрофотографии эмульсий, стабилизированных смесью НЧ, ПАВ и полимера (б) [69]

В случае эмульсий, стабилизированных смесью НЧ, ПАВ и полимера, термически устойчивыми были эмульсии в диапазоне от 346 до 371 К. Микрофотографии эмульсий приведены на рис. 1.16 б.

1.3 Методы модификации поверхности стабилизирующих частиц

В качестве стабилизаторов широко используются НЧ оксидов и гидроксидов металлов, НЧ кремнезема и полимерные НЧ. Гидрофильность или гидрофобность таких НЧ обычно является высокой. Поэтому, как правило, НЧ не адсорбируются на межфазной границе. Для того чтобы сделать частицы менее гидрофобными или гидрофильными применяются разные подходы. Эти методы изменения гидрофильности или гидрофобности НЧ подразделяются на *in-situ* и *ex-situ*.

- *in-situ* модификация осуществляется взаимодействием НЧ с различными видами ПАВ, включая анионогенные, катионогенные, неионогенные и цвиттер-ионные, непосредственно в процессе получения эмульсий.
- *ex-situ* модификация основана на образовании ковалентной связи поверхностных групп НЧ с полимерами [70-75] или кремнийорганическими соединениями [25,29,76-84] такими как гексаметилдисилазан, триметилхлорсилан, диметилдихлорсилан, диметилсилоксан.

1.3.1 Модификация наночастиц катионогенным ПАВ

1.3.1.1 Механизм взаимодействия молекул катионогенного ПАВ с поверхностью отрицательно заряженных наночастиц

В работе [85,86] сообщалось об изменении смачиваемости гидрофильных НЧ SiO₂ вследствие адсорбции на их поверхности молекул катионного ПАВ ЦТАБ. Об адсорбции молекул ПАВ на НЧ судили по изменению ζ-потенциала НЧ (рис. 1.17).

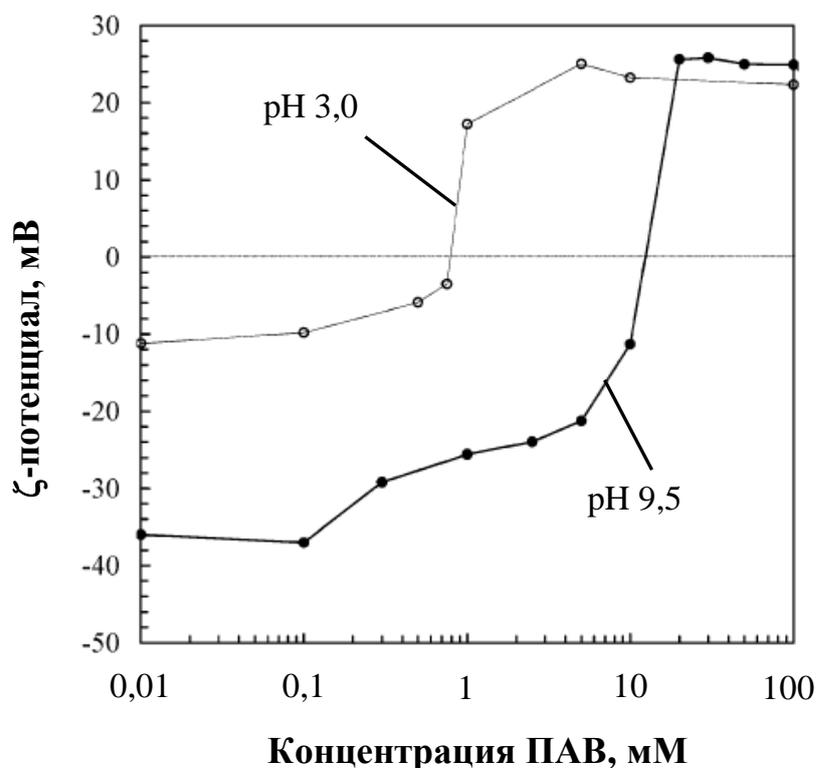


Рис. 1.17. Зависимость ζ -потенциала НЧ SiO_2 от концентрации ЦТАБ. pH дисперсионной среды 3,0 и 9,5. Концентрация НЧ 2 мас.% [85]

Из приведенного графика видно, что абсолютное значение ζ -потенциала частиц диоксида кремния с начальным поверхностным зарядом -40 мВ при pH 9,5 уменьшается по абсолютной величине с увеличением концентрации ЦТАБ. При концентрации ПАВ 10^{-2} М заряд НЧ близок к нулю. Уменьшение абсолютного значения ζ -потенциала было связано со специфической адсорбцией молекул ЦТАБ на поверхности НЧ, при которой положительно заряженные гидрофильные группы молекул ПАВ располагались непосредственно на поверхности частиц, а гидрофильные хвосты были обращены в сторону дисперсионной среды. По мнению авторов, такое расположение молекул ПАВ приводило к гидрофобизации поверхности НЧ. Модифицированные таким образом НЧ стабилизировали эмульсии додекана-в-воде. Следует отметить, что в данном случае степень гидрофобизации была не очень высокой, поэтому такие частицы стабилизировали эмульсии М/В.

При более высоких концентрациях ЦТАБ, происходило образование монослоя катионного ПАВ на поверхности НЧ SiO₂. Гидрофобность НЧ при этом значительно возрастала, а эмульсии, стабилизированные такими НЧ, имели тип В/М.

Далее с последующим ростом концентрации ЦТАБ выше 10⁻² М происходило образование второго слоя молекул ПАВ на поверхности НЧ [87,86,88]. Гидрофильность НЧ при этом увеличивалась, как и ζ-потенциал НЧ рис. 1.17. Поэтому модифицированные частицы уже не стабилизировали эмульсии В/М, и более предпочтительным становилось образование эмульсий типа М/В.

1.3.1.2. Влияние модифицированных катионогенным ПАВ наночастиц на межфазное натяжение

В работе [85] авторами было проведено сравнение межфазного натяжения в системах, содержащих катионогенный ПАВ – ЦТАБ, и отрицательно заряженные НЧ SiO₂, модифицированные ЦТАБ (рис. 1.18 а). Полученные результаты показали, что межфазное натяжение в присутствии НЧ выше, чем соответствующие значения в отсутствие НЧ. Такое поведение связано с тем, что поверхность межфазной границы додекан / вода значительно ниже, чем поверхность НЧ. Поэтому большая часть молекул ПАВ будет находиться на поверхности НЧ, а не на межфазной поверхности додекан / вода. Следовательно, в данном случае, межфазное натяжение будет выше по сравнению с системами, содержащими только ПАВ без НЧ.

В работе [89] также сообщалось о более высоком поверхностном натяжении для системы вода / воздух, содержащей 5 мас.% НЧ SiO₂ вместе с ЦТАБ по сравнению с системой, содержащей только ПАВ (рис. 1.18 б).

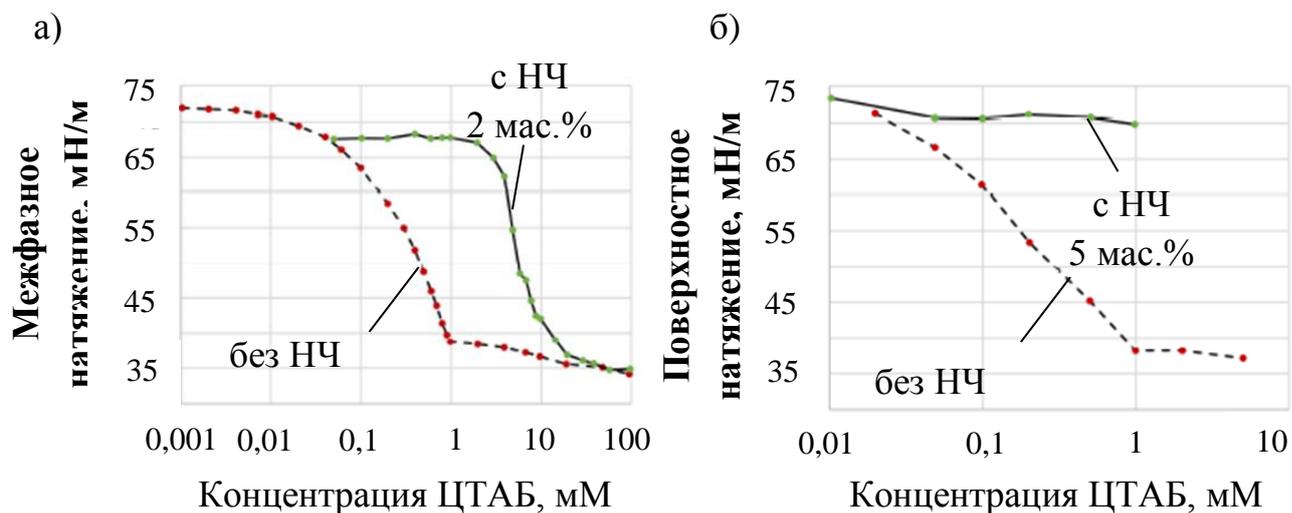


Рис. 1.18. Зависимости изменения межфазного натяжения от концентрации катионогенного ПАВ в системах с НЧ и без них: а) [85], б) [89]

В работе [90] сообщалось о межфазном натяжении в системе гексан / вода, которое оставалось постоянным и равным 49 мН/м при изменении концентрации отрицательно заряженных НЧ SiO_2 . Представленные на рис. 1.19 а зависимости показывают, что в системе, содержащей НЧ, межфазное натяжение ниже чем в системе без НЧ до концентрации ПАВ 1 мМ. Этот эффект объяснялся гидрофобизацией отрицательно заряженных НЧ SiO_2 , которые совместно с молекулами ПАВ адсорбировались на межфазной границе, снижая межфазное натяжение [90,91,92]. Необходимо отметить, что межфазное натяжение снижалось не за счет адсорбции НЧ, а за счет того, что молекул ЦТАБ переходили на межфазную поверхность совместно с НЧ. При концентрациях ПАВ выше 1 мМ межфазное натяжение в системах с НЧ и без НЧ было одинаковым. По-видимому, это происходило из-за того, что все имевшиеся в системе НЧ уже находились на межфазной поверхности, так как концентрация НЧ была невысокой и составляла 0,1 мас.%. Дальнейшее изменение межфазного натяжения, в обоих случаях, было связано только с адсорбцией молекул ПАВ (рис. 1.19 а).

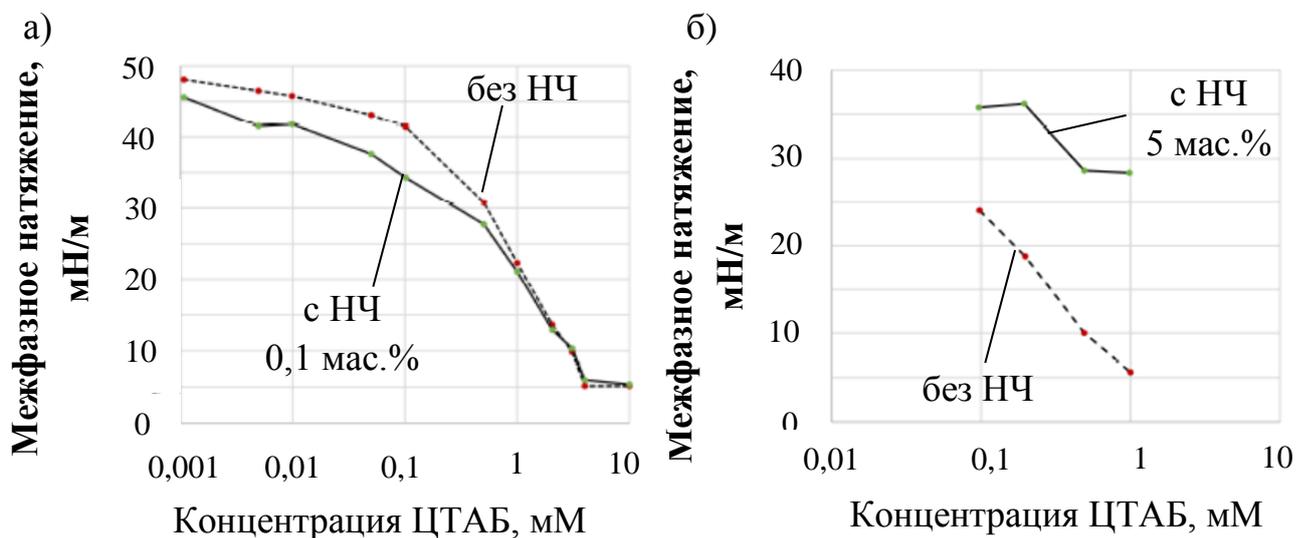


Рис. 1.19. Влияние концентрации ЦТАБ на межфазное натяжение в системах с НЧ и без них а) вода / н-гексан [90] б) вода / октадецен [89]

В работе [93,94] также сообщалось об увеличении гидрофобности НЧ с ростом концентрации ЦТАБ, что обосновывалось увеличением количества адсорбированных на поверхности НЧ молекул ПАВ. В этом случае НЧ, действовали как носители молекул ПАВ, доставляя их на межфазную поверхность, снижая при этом межфазное натяжение [93]. Противоположное поведение было сообщено в работе [89] межфазное натяжение в системе вода / октадецен, увеличивалось при добавлении 5 мас.% НЧ SiO₂ (рис. 1.19 б). Авторы приписывали увеличение межфазного натяжения агломерации НЧ, происходящей в результате адсорбции молекул ПАВ, что, в свою очередь, мешало подходить данным частицами к межфазной границе.

1.3.2. Модификация наночастиц анионогенным ПАВ

1.3.2.1. Механизм взаимодействия молекул анионогенного ПАВ с поверхностью положительно заряженных наночастиц

При низких концентрациях ПАВ анионные молекулы адсорбируются на положительно заряженных гидрофильных НЧ за счет электростатического взаимодействия. Гидрофобные хвосты молекул ПАВ при этом ориентируются в сторону растворителя. Такая ориентация делает частицы более гидрофобными и

склонными к абсорбции на границе раздела масло / вода. Авторы работы [95] сообщали об увеличении гидрофобности НЧ при добавлении додецилсульфата натрия. Концентрация НЧ составляла 2 мас.%. Исходя из приведенных в работе данных, гидрофобность НЧ увеличивалась с ростом концентрации ПАВ до 30 мМ. При более высоких концентрациях додецилсульфата натрия наблюдалось образование второго адсорбционного слоя молекул ПАВ на поверхности НЧ. В данном случае гидрофильная сульфатная группа была обращена в сторону дисперсионной среды, а НЧ становились гидрофильными с меньшей склонностью адсорбироваться на границе раздела масло / вода.

Данный механизм адсорбции анионного ПАВ на поверхности положительно заряженных НЧ подтверждался изменением ζ -потенциала НЧ. При добавлении додецилсульфата натрия к дисперсии НЧ ζ -потенциал первоначально положительных НЧ уменьшался до нуля, дальнейшее увеличение концентрации ПАВ сопровождалось перезарядкой поверхности НЧ и ростом заряда поверхности по абсолютной величине (рис. 1.20). При низких концентрациях катионогенного ПАВ адсорбция молекул додецилсульфата натрия приводила к уменьшению ζ -потенциала НЧ до нуля. В данном случае НЧ имели самую высокую степень флокуляции и адсорбировались на межфазной границе масло / вода, стабилизируя эмульсии М/В.

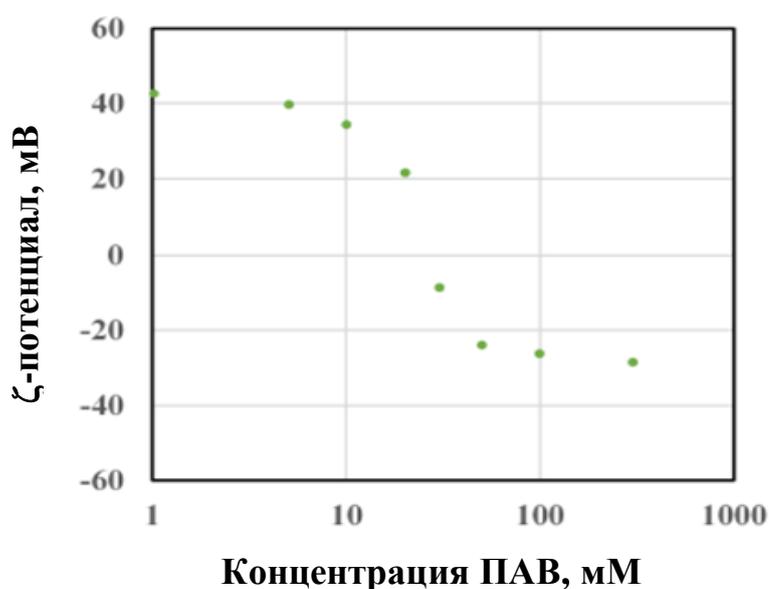


Рис. 1.20. Зависимость ζ -потенциала НЧ SiO_2 от концентрации додецилсульфата натрия при рН дисперсионной среды 3,5. Концентрация НЧ 2 мас.% [95]

При более высоких концентрациях ПАВ молекулы додецилсульфата натрия образовывали второй слой на поверхности НЧ. Гидрофильная сульфатная группа второго слоя молекул ПАВ была обращена в сторону дисперсионной среды. НЧ с двумя слоями молекул ПАВ имели отрицательный заряд, который увеличивался с дальнейшим ростом концентрации анионогенного ПАВ, как показано на рис. 1.20. При образовании второго слоя молекул ПАВ НЧ снова становились гидрофильными. Вероятность адсорбции таких НЧ на межфазной границе масло / вода снижалась. В работе [95] сообщалось о протекании в смесях НЧ SiO₂ флокуляции после добавления додецилсульфата натрия в концентрациях, близких к ККМ. Основываясь на их работе, степень флокуляции увеличивалась с дальнейшим ростом концентрации ПАВ. Максимальная устойчивость эмульсий н-додекана-в-воде наблюдалась при концентрации додецилсульфата натрия 30 мМ. Авторами работы [57] были получены такие же результаты, однако в качестве флокулянта гидрофильных НЧ Laponite RD они использовали NaCl. Устойчивость эмульсий толуола-в-воде, стабилизированных НЧ Laponite RD, увеличивалась со снижением агрегативной устойчивости дисперсий НЧ.

1.3.2.2 Влияние модифицированных анионогенным ПАВ наночастиц на поверхностное натяжение

В работе [28] было рассмотрено влияние модификации поверхности гидрофобных НЧ SiO₂ додецилсульфатом натрия. Поверхность НЧ предварительно гидрофобизировали олеиновой кислотой. Размер частиц SiO₂ до модификации олеиновой кислотой составлял 11-14 нм. Адсорбция молекул додецилсульфата натрия на гидрофобных НЧ SiO₂ происходила за счет взаимодействия алкильных хвостов олеиновой кислоты, которые были направлены в сторону дисперсионной среды, с алкильными хвостами молекул додецилсульфата натрия. Гидрофильная сульфогруппа молекул додецилсульфата натрия при этом ориентировалась в сторону дисперсионной среды. Такая структура облегчала диффузию покрытых додецилсульфатом натрия НЧ к границе раздела между водой и н-гексаном, что приводило к уменьшению

межфазного натяжения с 39,6 мН/м в присутствии только 3,5 мМ додецилсульфата натрия до 31,8 мН/м в присутствии 3,5 мМ додецилсульфата натрия вместе с 0,01 мас.% НЧ. В случае только НЧ SiO₂ без додецилсульфата натрия межфазное натяжение снижалось до 40,6 мН/м.

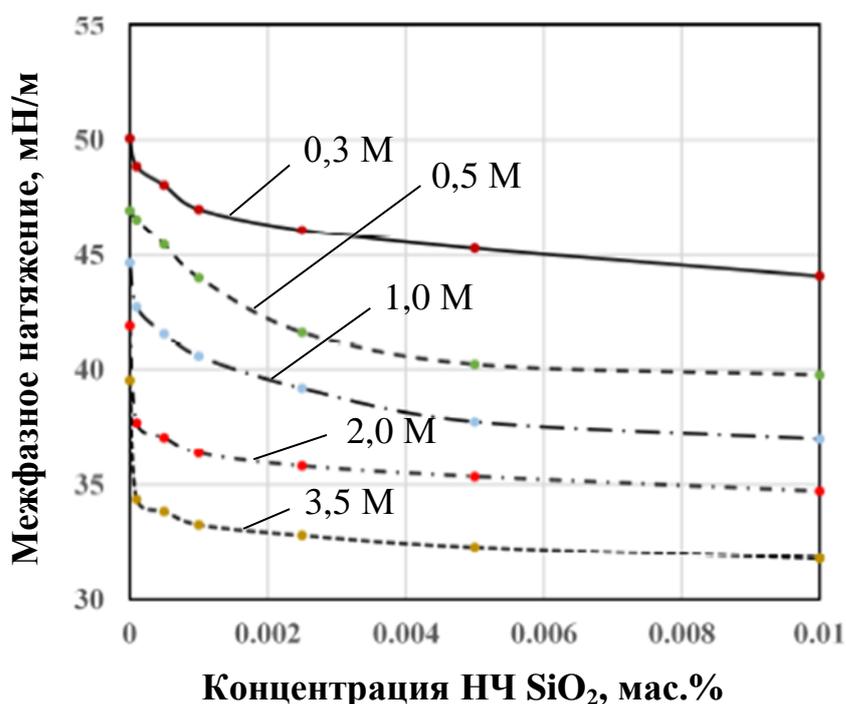


Рис. 1.21. Зависимость межфазного натяжения системы гексан – вода от концентрации НЧ, модифицированных в разной степени додецилсульфатом натрия. Диаметр НЧ – 11-14 нм [28]

Также в работе было исследовано влияние добавки додецилсульфата натрия с разной концентрацией к модифицированным олеиновой кислотой НЧ диаметром 11-14 нм на снижение межфазного натяжения на границе гексан/вода. Основываясь на данных, представленных на рис. 1.21, с ростом концентрации додецилсульфата натрия межфазное натяжение снижалось. Авторы предположили, что молекулы додецилсульфата натрия адсорбировались на поверхности модифицированных НЧ через взаимодействие гидрофобных хвостов, гидрофильная головка молекул оставалась направленной в сторону дисперсионной среды. Плотность поверхностных зарядов с ростом концентрации додецилсульфата натрия при этом увеличивалась. Соответственно увеличивалась

и сила отталкивания НЧ при столкновениях. Поэтому частицы в большей степени мигрировали к границе раздела и эффективнее снижали межфазное натяжение по сравнению с системой, содержащей только додецилсульфат натрия.

1.3.3. Модификация наночастиц неионогенным ПАВ

1.3.3.1. Механизм взаимодействия молекул неионогенного ПАВ с поверхностью наночастиц

В работе [5] НЧ SiO_2 гидрофобизировали неионным ПАВ алкилполи(оксиэтиленом). Изменение гидрофобности НЧ определяли, измеряя угол натекания и оттекания капли водного раствора ПАВ на гидрофильной кремниевой пластине, которую сначала обрабатывали трикаприлином. С увеличением концентрации ПАВ от 1 мМ до 10 мМ углы натекания и оттекания изменялись от 51° до 81° и от $44,5^\circ$ до 67° . В данном случае гидрофобизация первоначально гидрофильных НЧ диоксида кремния происходила из-за образования водородной связи между полярными оксиэтиленовыми группами неионогенного ПАВ и SiOH группами на поверхности НЧ SiO_2 . Авторами работы [96] также сообщалось о взаимодействии неионогенного ПАВ изооктилфенолполиоксиэтилена (Triton X-100) с поверхностью коллоидного диоксида кремния посредством образования водородной связи между атомом кислорода в эфирной группе или в концевой группе OH и SiOH группами на поверхности НЧ.

Авторы работы [97] измеряли ζ -потенциал диско-подобных гидрофильных НЧ лапонитовой глины, модифицированных неионогенным ПАВ (C_{12}E_4 , тетраэтиленгликольмонододецилового эфира). В отсутствие ПАВ ζ -потенциала НЧ (0,5 мас.%) составлял -55 мВ. Введение в систему 8 мас.% C_{12}E_4 приводило к снижению ζ -потенциала НЧ до -22 мВ. Уменьшение абсолютной величины ζ -потенциала НЧ являлось следствием адсорбции молекул ПАВ. Гидрофобность НЧ и склонность их адсорбироваться на границе пузырьков при этом увеличивалась, как и стабильность пены. Изменение краевого угла смачивания неионогенным

ПАВ, было также рассмотрено в работе [98]. Авторы измеряли угол смачивания стеклянной подложки в системе, содержащей растительное масло и водную фазу (рН 2), содержащую разные концентрации Tween 60 в присутствии 1 мас.% гидрофильных НЧ SiO₂. Краевой угол смачивания первоначально уменьшался от 90° до 60° с увеличением концентрации Tween 60 от 0 до 0,05 мас.%. Однако при дальнейшем увеличении концентрации Tween 60 до 1,4 мас.% краевой угол смачивания стеклянной подложки увеличивался до 125°.

В исследованиях, проведенных авторами работ [99,100], было изучено влияние пористости частиц гидрофильного SiO₂ марки Sorbsil C30 на адсорбцию неионогенных этоксилированных ПАВ. Приведенные авторами результаты показали, что форма изотерм адсорбции для непористых (Aerosil 200) и пористых частиц диоксида кремния аналогична. Однако с количественной точки зрения плотность адсорбированных молекул ПАВ на поверхности непористых частиц примерно в четыре раза выше, чем на поверхности частиц, имевших поры. Удельная поверхность по БЭТ для пористых частиц Sorbsil C30 диаметром 20-40 мкм составляла 700 м²/г, а НЧ Aerosil 200 диаметром 12 нм - 200 м²/г. Авторы предположили, что в случае пористых частиц Sorbsil C30 кривизна пор уменьшается со снижением их диаметра, а число силанольных групп, связанных друг с другом посредством водородной связи, при этом увеличивается. Поэтому свободные силанольные группы, которые еще не образовали связь друг с другом, недоступны в качестве участков, на которых могут адсорбироваться молекулы неионогенных ПАВ. Стоит отметить, что средний диаметр пор составлял 3,4 нм, а авторы приписывали малую адсорбционную способность пористого диоксида кремния небольшому диаметру пор. Однако это обоснование не объясняло значительно большую адсорбционную способность молекул ПАВ на поверхности непористых НЧ Aerosil 200. Следует отметить, что структура агрегатов ПАВ, адсорбированных на поверхности раздела, аналогична для пористых и непористых частиц, хотя присутствие пор влияет на плотность адсорбции молекул ПАВ.

1.3.3.2 Влияние модифицированных неионогенным ПАВ наночастиц на межфазное натяжение

Авторами работы [101] было изучено влияние отрицательно заряженных гидрофильных НЧ SiO_2 диаметром 13 нм на межфазное натяжение в системе трихлорэтилен / вода, содержащей разные концентрации неионогенных ПАВ Triton X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$), монооктиловый эфир тетраэтиленгликоля (C_8E_4), монододециловый эфир тетраэтиленгликоля (C_{12}E_4) и монотетрадециловый эфир тетраэтиленгликоля (C_{14}E_4). В результате введения НЧ не наблюдалось изменения межфазного натяжения по сравнению с системой, содержащей только ПАВ. Однако в работе [89], напротив, сообщалось об уменьшении межфазного натяжения в системе, содержащей пентаэтиленгликольмонододециловый эфир (C_{12}E_5), из-за введения 5 мас.% НЧ отрицательно заряженных гидрофильных НЧ SiO_2 (рис. 1.22 а). В случае же добавления 2 мас.% гидрофильных НЧ в систему, содержащую алкилполиоксиэтилен (C_{12}E_7), авторами работы [5] сообщалось об увеличении межфазного натяжения (рис. 1.22 б).

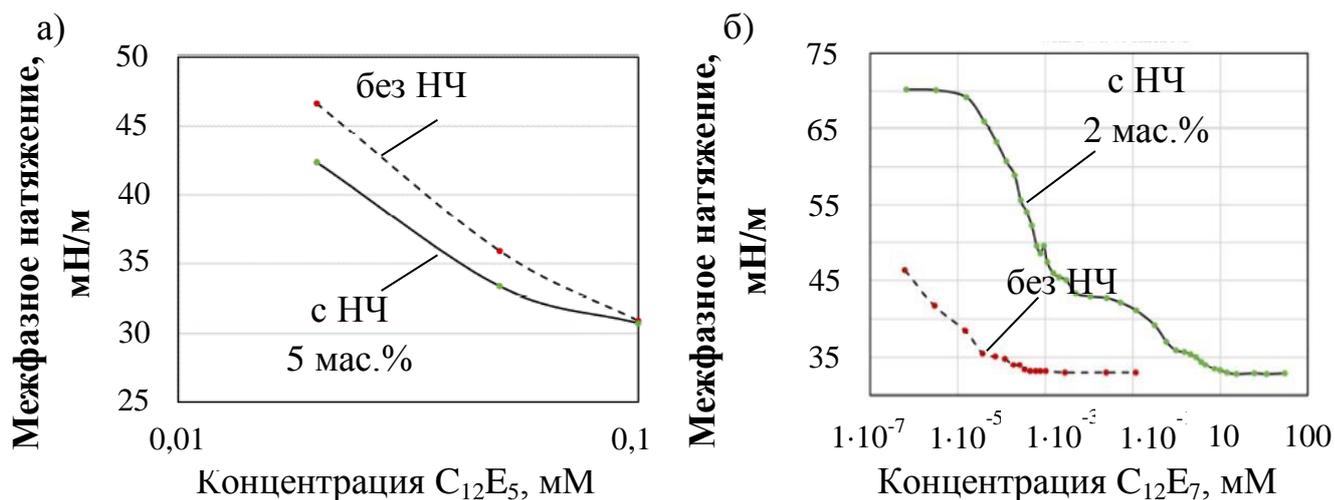


Рис. 1.22. Влияние концентрации неионогенного ПАВ на межфазное натяжение в системах с НЧ и без них а) пентаэтиленгликольмонододециловый эфир [89], б) алкилполиоксиэтилен [5]

В работе [90] введение отрицательно заряженных НЧ SiO_2 в систему н-гексан/вода, содержащую Tween 20, сопровождалось увеличением межфазного

натяжения, но в пределах ошибки измерения, по сравнению с системой без НЧ рис. 1.23. Такое же поведение было отмечено авторами и для Triton X-100. Исходя из приведенных результатов, межфазное натяжение увеличивалось с 23,77 мН/м в случае 0,02 мМ Triton X-100 до 25,33 мН/м при добавлении 0,2 мас.% НЧ. Концентрация Triton X-100 была примерно в 10 раз ниже ККМ. Дальнейшее увеличение концентрации НЧ до 1 мас.% сопровождалось незначительным изменением межфазного натяжения. Для того, чтобы количественно оценить влияние НЧ на эффективность неионного ПАВ снижать межфазное натяжение, авторы рассчитали поверхностную избыточную концентрацию молекул ПАВ. Исходя из полученных результатов, как для Tween 20, так и для Triton X-100 поверхностная избыточная концентрация молекул ПАВ на границе раздела н-гексан / вода уменьшалась в присутствии НЧ. Это указывало на то, что большая часть молекул ПАВ адсорбировалась на поверхности НЧ, так как она значительно больше межфазной поверхности н-гексан / вода.

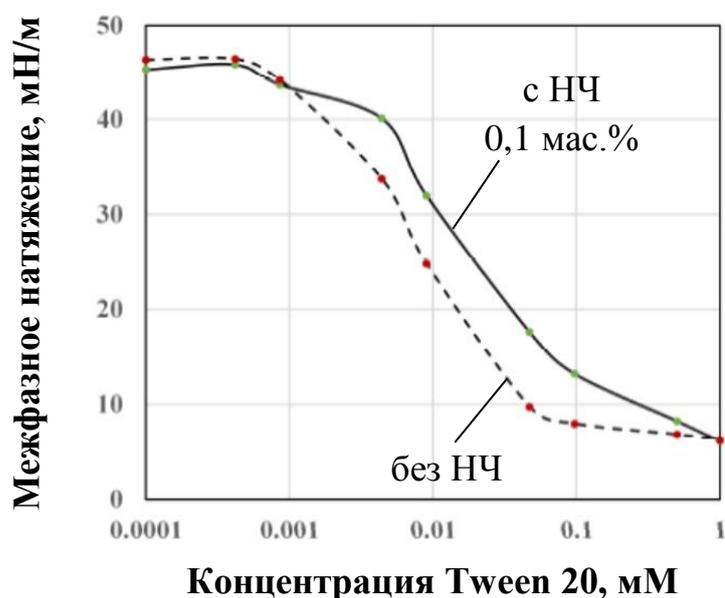


Рис. 1.23. Влияние концентрации неионогенного ПАВ на межфазное натяжение в системе н-гексан / вода с НЧ и без них [90]

В работе [102] сообщалось о снижении межфазного натяжения при введении НЧ золота, модифицированных алкилтиолами. Молекулы алкилтиолов

образовывали ковалентные связи с поверхностными группами НЧ. В данном случае межфазное натяжение в системе гексан / вода снижалось от 53 мН/м до 37 мН/м из-за присутствия на поверхности НЧ с привитыми алкилтиолами. Для сравнения приводились данные о межфазном натяжении в системах гексан / вода, содержащих либо 1 мМ полиоксиэтилена сорбитан триолеата (Tween 85, ККМ 0,00029 мМ), либо 1 мМ сорбитан монолаурата (Span 20, ККМ 0,021 мМ). Значения межфазного натяжения в данных системах снижались до 30,9 мН/м и 34,0 мН/м, соответственно. Дальнейшее добавление к системам, содержащим Tween 85 или Span 20, НЧ золота, модифицированных алкилтиолом, снижало межфазное натяжение ещё сильнее до 15,3 мН/м и 14,1 мН/м, соответственно.

1.3.4. Модификация наночастиц цвиттерионным ПАВ

1.3.4.1. Механизм взаимодействия молекул цвиттер-ионного ПАВ с поверхностью положительно заряженных наночастиц

В работе [103] авторы исследовали ζ -потенциалы смесей отрицательно заряженных НЧ SiO_2 и цвиттер-ионного ПАВ додецилдиметилкарбоксиветаина ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$) для определения условий, в которых происходит адсорбция молекул ПАВ на поверхности НЧ. Полученные результаты показали, что ζ -потенциал 0,1 мас.% дисперсий НЧ SiO_2 при рН дисперсионной среды 6,4 незначительно увеличивался от -27,6 мВ в отсутствие ПАВ до около -23 мВ в присутствии 1,0 мМ додецилдиметилкарбоксиветаина (C_{12}V) (рис. 1.24). При увеличении рН ζ -потенциал становился более отрицательным и также незначительно увеличивался с увеличением концентрации додецилдиметилкарбоксиветаина, как и в нейтральной среде. В нейтральных и щелочных средах молекулы ПАВ являются цвиттер-ионами, и не склонны адсорбироваться на поверхности НЧ. В этих условиях гидрофобизации НЧ не происходит, как и образования устойчивых эмульсий. Однако в кислых условиях (рН 4,0) молекулы ПАВ становились катионами и адсорбировались на поверхности НЧ. Данный вывод был сделан авторами на основании зависимости,

приведенной на рис. 1.24. На графике зависимости ζ -потенциала НЧ от концентрации ПАВ видно, что с ростом концентрации додецилдиметилкарбоксилбетаина от 0,006 до 1 мМ ζ -потенциал НЧ возрастал от -8,3 до + 3,7 мВ, соответственно. Гидрофобизированные НЧ адсорбировались на межфазной границе и стабилизировали эмульсии н-декана или толуола-в-воде. Данные эмульсии были устойчивы к коалесценции в течение недели.

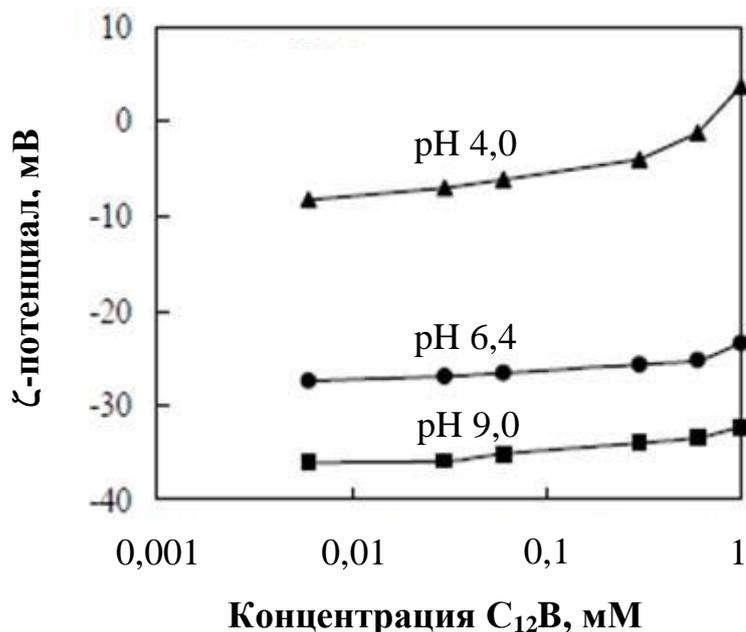


Рис. 1.24. Влияние концентрации цвиттерионных ПАВ на ζ -потенциал 0,1 мас.% дисперсий НЧ при различных значениях pH додецилдиметилкарбоксилбетаина [103]

В кислой среде абсолютное значение ζ -потенциала было ниже по сравнению с щелочной или нейтральной средой. Таким образом, электростатическое отталкивание между одноименно заряженными частицами также значительно ниже, что способствовало их агломерации. Для количественной оценки гидрофобизации НЧ SiO_2 авторы измеряли контактный угол между маслом и водой при концентрациях додецилдиметилкарбоксилбетаина 0,06 и 0,2 мМ и различных значениях pH. Для имитации НЧ SiO_2 использовалась кварцевая пластинка. Авторами сообщалось о заметном увеличении краевого угла смачивания при более низких значениях pH

для обеих концентраций ПАВ, что указывает на то, что поверхность гидрофобизируется в кислых условиях.

Не смотря на то, что при помощи молекул ПАВ можно изменять краевой угол смачивания НЧ в достаточно широком диапазоне у данного метода существует ряд недостатков. Одним из недостатков является то, что молекулы катионогенных, анионогенных и цвиттер-ионных ПАВ чувствительны к изменению рН дисперсионной среды. Также использование ПАВ является нежелательным в случае применения эмульсий, стабилизированных НЧ, в медицине.

1.3.5 Модификация поверхности частиц соединениями, образующими ковалентную связь с поверхностными группами

1.3.5.1 Силанизация

Силанизация широко применяется для гидрофобизации НЧ. В процессе силанизации поверхность НЧ модифицируют различными соединениями, такими как гексаметилдисилазан [82], диметилдихлорсилан [77], дихлордиметилсилан [25,78-81] и диметилсилоксана [83] для регулирования поверхностной плотности силанольных групп (SiOH). По мере снижения поверхностной плотности силанольных групп гидрофильность НЧ уменьшается [25]. В работе сообщалось о синтезе НЧ кремнезема с различной гидрофобностью поверхности, полученных в результате реакции поверхностных SiOH групп НЧ с дихлордиметилсиланом. В результате были получены НЧ SiO₂ с процентным содержанием силановых групп от 100% (для полностью гидрофильных НЧ) до 14% для (гидрофобизированных). Авторами работы [79] также сообщалось о гидрофобизации НЧ SiO₂ силинизацией и об увеличении устойчивости пузырьков CO₂ в воде, стабилизированных данными НЧ. Уменьшение гидрофильности НЧ SiO₂ от 100% SiOH до 76% SiOH повышало устойчивость пузырьков газа к коалесценции за счет снижения краевого угла смачивания и, увеличения энергии адсорбции частиц на границе раздела вода / CO₂.

В исследовании [83] для стабилизации пен были использованы гидрофобизированные диметилсилоксаном НЧ SiO_2 диаметром 14 нм с добавками анионного ПАВ додецилсульфата натрия. Авторами сообщалось об адсорбции молекул додецилсульфата натрия на поверхности положительно заряженных НЧ [84]. Адсорбция таких НЧ изменяла структуру поверхностного слоя, что, в свою очередь, повышало устойчивость пены. При низкой концентрации додецилсульфата натрия (рис. 1.25 а) лишь небольшая часть НЧ SiO_2 адсорбировалась на поверхности пузырьков. Большая часть НЧ оставалась в дисперсионной среде в виде флокул.

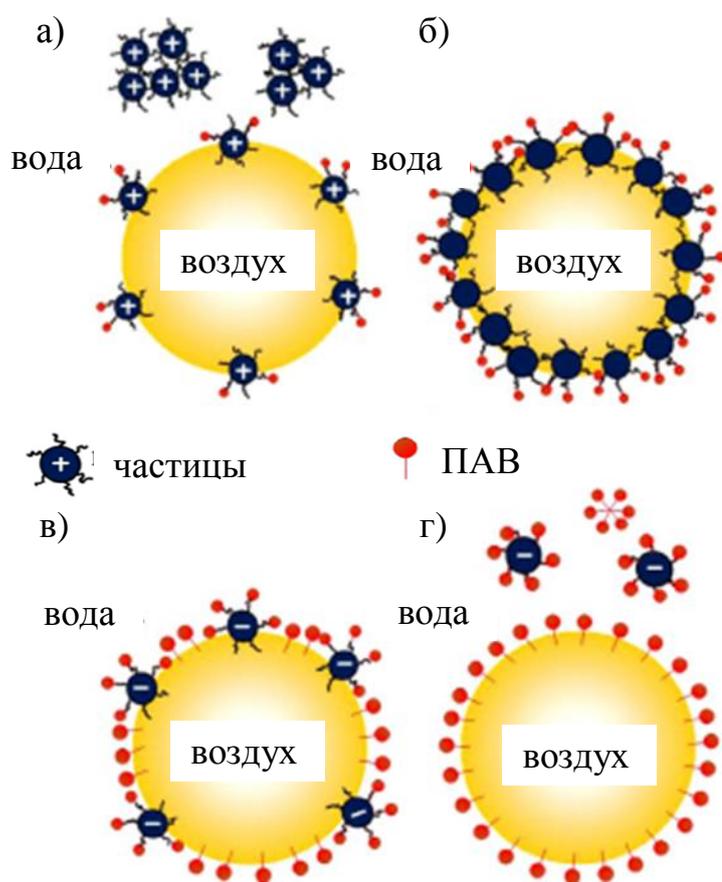


Рис. 1.25. Схематическое изображение пены, стабилизированной НЧ SiO_2 с различной концентрацией додецилсульфатанатрия [84]

При умеренной концентрации додецилсульфата натрия (рис. 1.25 б), количество адсорбированных на поверхности НЧ SiO_2 молекул возрастало. Таким образом, положительный заряд поверхности НЧ SiO_2 снижался, и на поверхности

пузырьков пены адсорбировались НЧ, суммарный заряд которых был близок к нулю. Поскольку концентрация додецилсульфата натрия возрастала (рис. 1.25 в), абсолютная величина ζ -потенциала увеличивалась, и частицы становились более гидрофильными. Кроме того, свободные молекулы додецилсульфата натрия адсорбировались на межфазной поверхности. При высокой концентрации додецилсульфата натрия (рис. 1.25 г) НЧ становились гидрофильными и не могли адсорбироваться на границе раздела воздух / вода. Пузырьки стабилизировались только додецилсульфатом натрия, поэтому стабильность пены была почти такой же, как и в случае раствора додецилсульфата натрия.

В работе [104] авторами было показано, что концентрация НЧ может оказывать влияние на тип стабилизируемой эмульсии. Для стабилизации эмульсий использовались НЧ SiO_2 с промежуточной смачиваемостью, модифицированные дихлордиметилсиланом. В качестве масляной фазы использовалось силиконовое масло, дисперсионной среды – 0,01 М раствор NaCl . Объемное соотношение водной и масляной фаз в эмульсиях было равно 1:1. Эмульсии получали либо ультразвуковым воздействием, либо с использованием смесителей ротор-статорного типа. При концентрациях НЧ менее 2 мас.% относительно масляной фазы, образующиеся эмульсии имели тип М/В. Однако, с ростом концентрации НЧ выше 2 мас.% протекала инверсия фаз и происходило формирование эмульсий типа В/М.

Авторами работы [54] было исследовано влияние смачиваемости микронных частиц SiO_2 на структуру плоских монослоев, образующихся на межфазной границе октан / вода. Смачиваемость частиц регулировалась степенью силанизации их поверхности дихлордиметилсиланом, краевой угол смачивания варьировался от 70 до 150°.

Силанизацию микрочастиц проводили в атмосфере азота. Частицы диоксида кремния сушили в муфельной печи при 110 °С в течение 30 мин. Затем их смешивали с 10 мл раствора дихлордиметилсилана в сухом циклогексане. После этого смесь перемешивали 30-40 мин с помощью магнитной мешалки и центрифугировали (при 4000 об/мин). Надосадочную жидкость заменяли чистым

циклогексаном, и повторно диспергировали частицы ультразвуком в течение 1 мин. Цикл центрифугирование-повторное диспергирование повторяли 3-4 раза, заменяя надосадочную жидкость чистым хлороформом. Последний цикл проводили с абсолютным этанолом. Силанизированные частицы отделяли путем отгонки этанола и сушили их в муфельной печи при 110 °С в течение 30 мин. Различная степень силанизации (гидрофобности) достигалась путем изменения концентрации дихлордиметилсилана от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ М.

Частицы, обладающие значительной гидрофобностью ($\theta < 129^\circ$), образовывали упорядоченные монослои с гексогональной упаковкой на межфазной границе, расстояние между частицами в которых было больше трёх диаметров частиц (рис. 1.26).

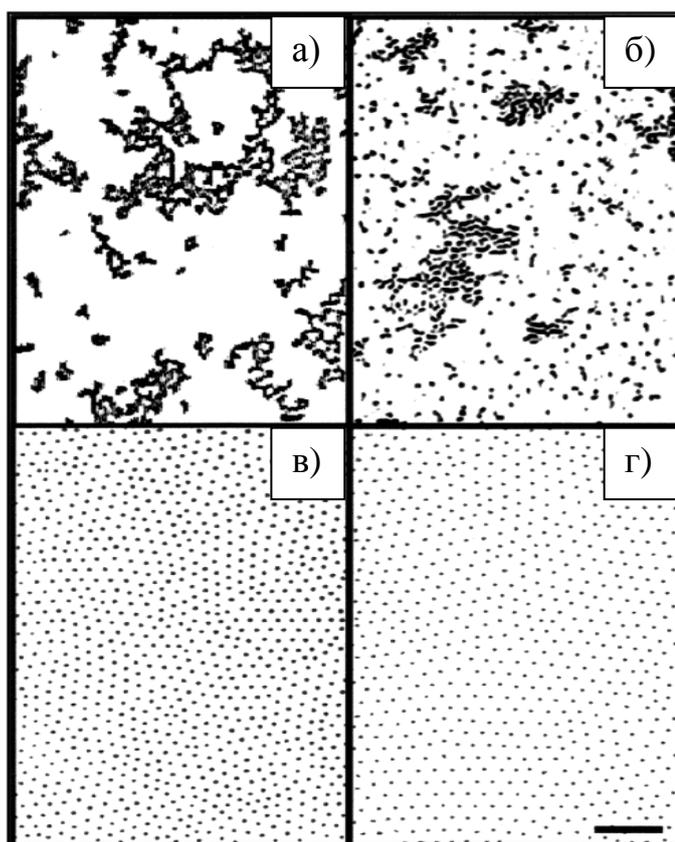


Рис. 1.26. Монослои частиц SiO_2 , диаметром 1 мкм, с краевыми углами смачивания (а) 70° , (б) 115° (в) 129° , и (г) 150° на межфазной границе октан / вода. Шкала составляет 25 мкм [54]

Монослои менее гидрофобных частиц ($\theta < 115^\circ$) состояли из агрегатов и имели неупорядоченную структуру. Переход от беспорядочного расположения частиц к упорядоченной структуре монослоя происходил в интервале краевого

угла смачивания от 115-129°. Подобный переход с образованием упорядоченного слоя частиц, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, был объяснён действием кулоновского отталкивания между частицами SiO_2 .

1.3.5.2 Модификация поверхности ковалентно привитыми молекулами полимера

Другой подход к модификации поверхности НЧ и снижению их гидрофобности заключается в образовании ковалентной связи между поверхностными группами НЧ и молекулами полимеров [70-75]. В исследовании [74] авторами сообщалось о заметном увеличении устойчивости эмульсий ксилола-в-воде и циклогексана-в-воде. Данные эмульсии не расслаивались в течение 13 мес. после прививки к поверхности НЧ SiO_2 0,05 мас.% полимера (поли(2-(диметиламино)этилметакрилата)). Диаметр НЧ до прививки полимера составлял 20 нм. Межфазное поведение НЧ, модифицированных полимером, зависело от способности полимеров проникать через границу раздела масло / вода, которая в свою очередь зависела от концентрации и конфигурации полимерных цепей на поверхности НЧ (рис. 1.27).

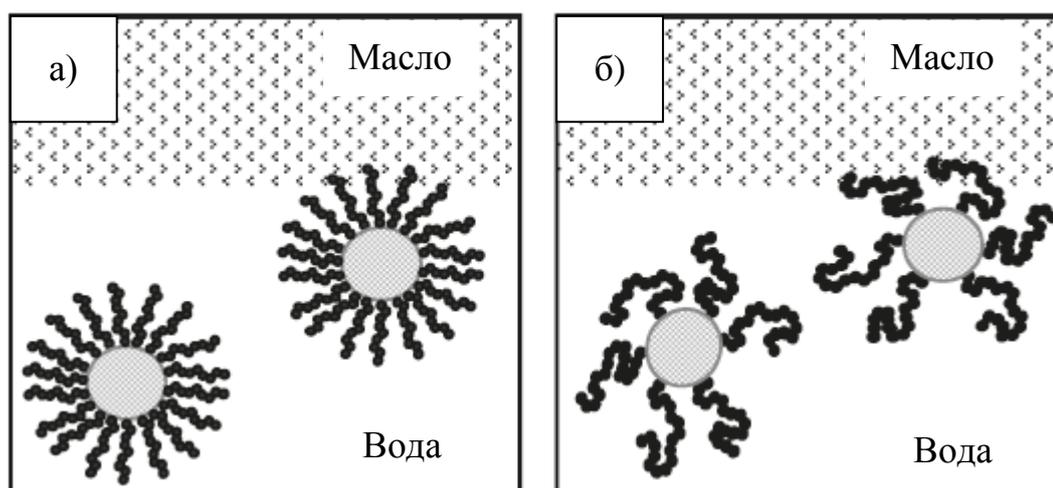


Рис. 1.27. Схематическое изображение адсорбции НЧ SiO_2 , модифицированных (поли(2-(диметиламино)этилметакрилата)), на межфазной границе масло / вода, показывающее, конфигурацию полимерных цепей в зависимости от степени заполнения ими поверхности. Высокая плотность заполнения поверхности (а), такие структуры ограничены в своей способности проникать через границу по сравнению с частицами с низкой плотностью прививки (б) [74]

Модифицированные НЧ были чувствительными к тепловому воздействию и образовывали стабильные эмульсии М/В при температурах ниже критической температуры флокуляции. Данные эмульсии разрушались при нагревании выше критической температуры флокуляции, что было обусловлено температурным инициированием коллапса пространственной структуры, образованной полимерными цепями. Свойства термочувствительных НЧ могут контролироваться изменением температуры окружающей среды, поэтому они могут быть использованы в различных областях, например, в биотехнологии для разделения и восстановления белков [105] и быстрой изоляции биомолекул [106], медицине для доставки и контролируемого высвобождения лекарственных средств [107,108] и лечения рака, так как опухолевые клетки чувствительны к изменению температуры [105], катализа [109,110]. Также термочувствительные НЧ могут найти применение при транспортировке и переработке нефти [73].

В работе [73] были получены стабильные в течение 6 мес эмульсии трихлорэтилена-в-воде и гептана-в-воде при введении 0,04 мас.% НЧ SiO₂, модифицированных поли(стиролсульфонатом). Полученные результаты авторы связывали с увеличением межфазной активности НЧ вызванной гидрофобностью винилового полимерного каркаса.

Методы силанизации и модификации поверхности НЧ полимерами также позволяют регулировать краевой угол смачивания в достаточно широком диапазоне. Однако данные методы технологически более сложные по сравнению с модификацией ПАВ.

1.4 Стабилизация эмульсий гетероагрегатами наночастиц

В данном разделе описано использование в качестве стабилизаторов эмульсий гетероагрегатов НЧ. Данные структуры образуются при электростатическом взаимодействии положительно и отрицательно заряженных НЧ.

В работе [21] сообщалось о стабилизации эмульсий М/В смесями положительно и отрицательно заряженных НЧ SiO₂. Размер НЧ составлял

15 ± 2 нм, суммарная концентрация в водной фазе – 1 мас.%. Массовая доля (w) отрицательно заряженных НЧ в смеси варьировалась от 0 до 1. В качестве дисперсионной среды использовалась дистиллированная вода, дисперсной фазы – додекан. Объемное соотношение додекан / вода было равным 1:1. Фотографии эмульсий, стабилизированных смесями НЧ, с различной долей отрицательно заряженных НЧ приведены на рис. 1.28.

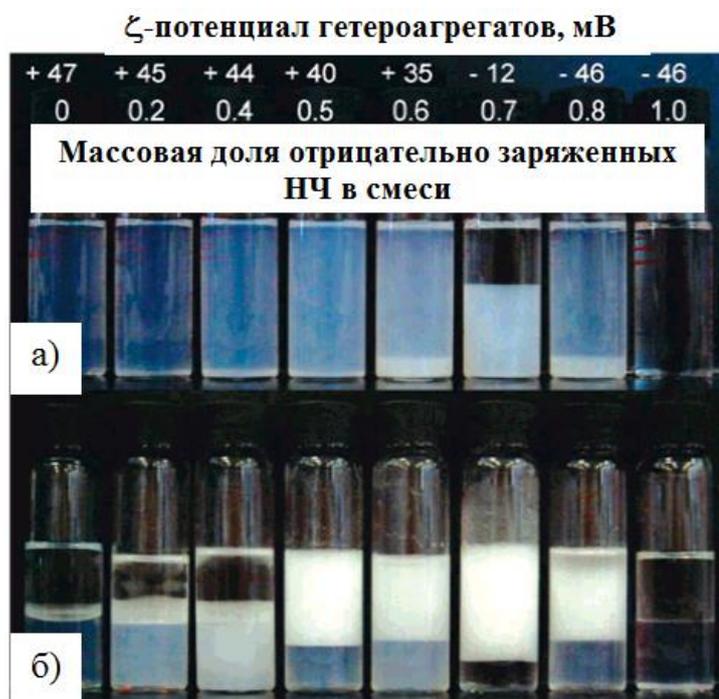


Рис. 1.28. Внешний вид дисперсий противоположно заряженных НЧ (а) и эмульсий додекана-в-воде, стабилизированных данными дисперсиями (б) через 24 ч [21]

С ростом массовой доли отрицательно заряженных НЧ до 0,7 происходило снижение устойчивости смесей НЧ и увеличение устойчивости эмульсий, стабилизированных данными смесями. Снижение устойчивости смесей НЧ было связано с образованием гетероагрегатов, суммарный заряд которых снижался с увеличением доли отрицательно заряженных НЧ. Изoeлектрическая точка для смеси НЧ находилась в диапазоне отрицательно заряженных НЧ 0,6 – 0,7. С ростом доли отрицательно заряженных НЧ выше 0,7 устойчивость дисперсий НЧ

увеличивалась, так как увеличивался заряд гетероагрегатов в смесях. Устойчивость эмульсий при этом снижалась.

Авторами были сделаны выводы, что эмульсии стабилизируют только те смеси НЧ, которые флокулируют в дисперсионной среде, а также имеют достаточно низкий заряд и достаточно гидрофобны для адсорбции на поверхности капель масла.

Авторами работ [111-114] было продемонстрировано, что размер коллоидных частиц, образующих оболочку на поверхности капель дисперсной фазы, может влиять на диффузию инкапсулированных в таких капсулах молекул. Скорость диффузии инкапсулированных молекул также зависит от того, какую структуру имеет оболочка. Образованна ли она одним слоем НЧ или представляет собой многослойную структуру. В случае, когда оболочка представляет собой монослой НЧ, скорость диффузии не зависит от размера частиц. Однако в многослойных оболочках, образуемых гетероагрегатами, скорость диффузии инкапсулированных молекул значительно уменьшается с размером коллоидных частиц. Так как пространство между частицами в таком случае становится похожим на узкие поры, в которых происходит адсорбция инкапсулированных молекул.

Гетероагрегаты являются наиболее подходящими структурами для стабилизации эмульсий. Во-первых, потому что они не требуют введения в систему модификаторов, таких как ПАВ. Во-вторых, стабилизирующая оболочка из гетероагрегатов на поверхности капель дисперсной фазы, влияет на скорость диффузии инкапсулированных веществ, что может быть очень полезно при применении данных капсул в медицине в случаях, когда требуется пролонгированное действие лекарственного вещества.

1.5 Получение коллоидосом

Одним из наиболее перспективных направлений применения эмульсий, стабилизированных НЧ, является создание на их основе капсул, называемых

коллоидосомами. Оболочка коллоидосом образуется путём самосборки коллоидных частиц. Во время самосборки коллоидные частицы в результате взаимодействия друг с другом формируют стабильную и регулярную структуру в соответствии с их формой, зарядом, массой и поверхностными свойствами. Для формирования оболочки коллоидосом необходимо наличие матрицы, которая обеспечивает поверхность для крепления коллоидных частиц. Существует два основных темплатных метода для синтеза полых структур с использованием либо твердой (hard-template method), либо жидкой матрицы (soft-template method) [115]. Однако для того чтобы отделить коллоидосомы от дисперсионной среды простого крепления частиц на межфазной границе недостаточно, в связи с этим существует несколько подходов связанных со скреплением коллоидных частиц между собой в оболочке [116]. В качестве таких подходов можно выделить: термическое спекание [17], захват гелем [117], ковалентную сшивку [118], образование полиэлектролитных комплексов [119], полимеризацию дисперсной фазы [120].

1.5.1. Получение коллоидосом на жидких матрицах

Рассмотренный в данном разделе метод получения капсул основан на использовании в качестве темплата капель эмульсии, на поверхности которых происходит самосборка НЧ. Исходные матрицы могут представлять собой как эмульсии М/В, так и В/М.

Существует несколько подходов для создания капсул, отличающихся между собой первоначальным расположением коллоидных частиц. Коллоидные частицы диспергируют в той фазе, которая будет дисперсной фазой или дисперсионной средой эмульсии. В процессе гомогенизации, формируются капли эмульсии, и частицы адсорбируются на поверхности раздела фаз рис. 1.29. Далее частицы скрепляют друг с другом, и проводят удаление матрицы. Удаление матрицы является необязательной стадией, так как лекарственные вещества могут быть растворены в жидкой матрице до непосредственной сборки коллоидосом.

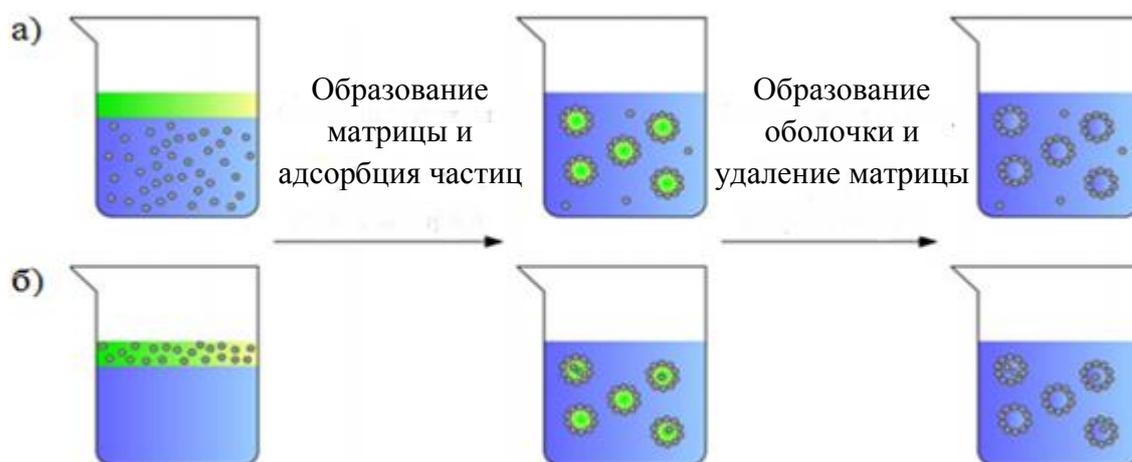


Рис. 1.29. Схема получения коллоидосом на жидкой матрице а) коллоидные частицы диспергированы в дисперсионной среде, б) в дисперсной фазе [121]

Коллоидосомы с оболочкой из гидрофобных коллоидных частиц из сополимера полистирола и бутилакрилата, с низкой температурой стеклования (от 30 до 42 °С) получали авторы статьи [122]. Дисперсная фаза в данном случае состояла из водной суспензии латексных частиц, которую смешивали с непрерывной фазой (додекан) рис. 1.30. Скрепление частиц между собой происходило при термическом спекании.

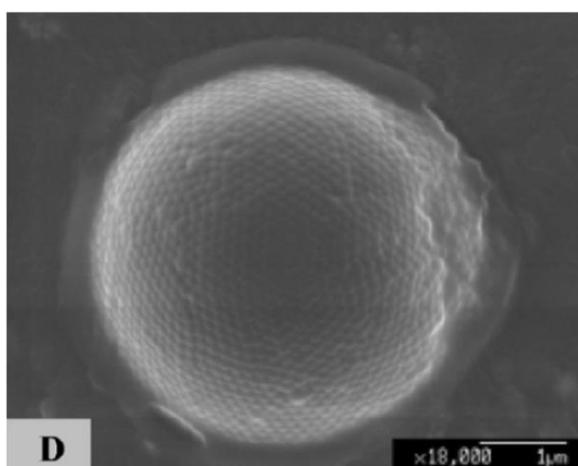


Рис. 1.30. СЭМ изображение коллоидосомы, из частиц сополимера полистирола и бутилакрилата [122]

Жесткую оболочку микрокапсул получали при нагревании до 35-65 °С. В случае добавления ПАВ Span 80 выход коллоидосом был наиболее высоким. При отсутствии ПАВ частицы на поверхности капле располагались на небольшом

расстоянии друг от друга за счет электростатического отталкивания, поэтому образования коллоидосом в данном случае не происходило.

В случае использования полистирольных латексных частиц [17,123] температура при которой происходило образование жесткой оболочки составляла 105 °С. Поэтому такие системы не подходили для инкапсулирования чувствительных к температуре лекарственных веществ. Также для предотвращения испарения дисперсионной среды в процессе скрепления частиц на поверхности капель дисперсной фазы в дисперсионную среду вводили соразтворители с температурой кипения выше, чем у воды. В отсутствие соразтворителей изменение количества дисперсионной средой приводило бы к образованию агрегатов коллоидосом.

Для получения оболочки на поверхности капель эмульсии также используются полиэлектролиты. В работе [124] оболочку на поверхности капель эмульсии, состоящую из положительно заряженных НЧ Ludox CL покрытых поли(стиролсульфонатом натрия), сшивали катионным поли(диаллилдиметиламмонийхлоридом) рис. 1.31.

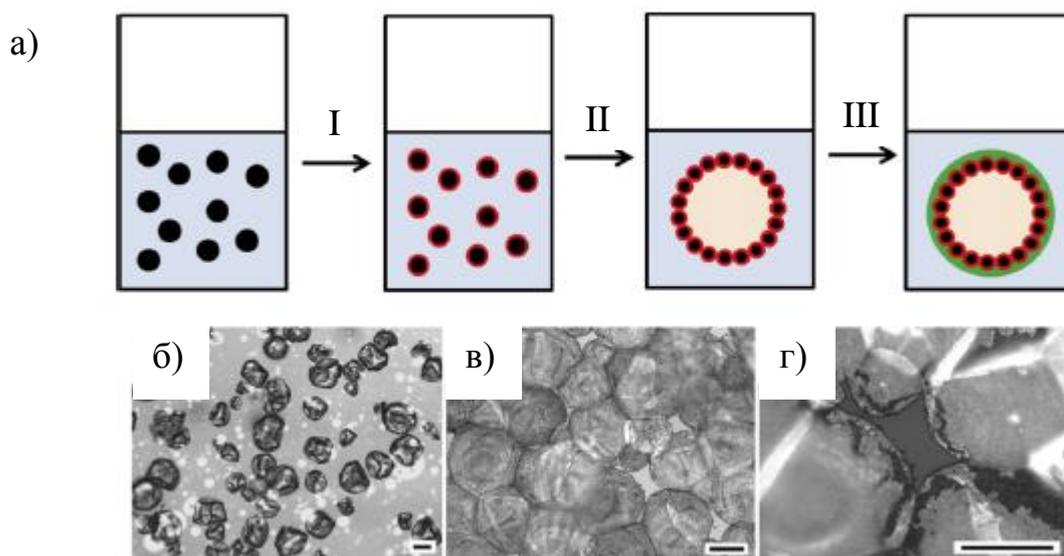


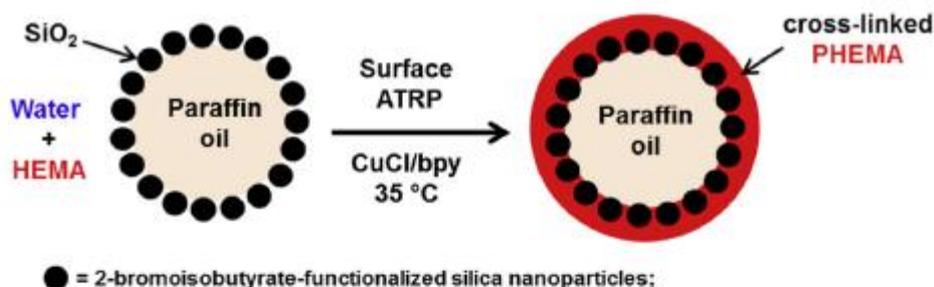
Рис. 1.31. Получение коллоидосом методом полиэлектролитных комплексов а) основные этапы получения коллоидосом (I – модификация поверхности НЧ катионным полиэлектролитом, II – эмульгирование, III – сшивка НЧ на поверхности капель анионным полиэлектролитом. Оптические микрофотографии коллоидосом во влажном состоянии (б) и в сухом состоянии (в,г). Все шкалы составляют 50 мкм [124]

При помощи метода полиэлектролитных комплексов были получены коллойдосомы с гораздо более гибкой и деформируемой оболочкой по сравнению с хрупкими микрокапсулами, полученными термическим спеканием.

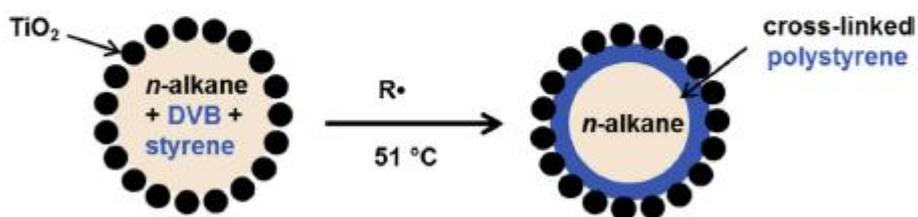
Подходом к скреплению частиц на поверхности капель эмульсии является метод ковалентной сшивки. В работе [125] магнитные коллойдосомы диаметром 35-60 мкм получали путем сборки НЧ FePt, функционализированных терпиридин тиолом, вокруг капель воды, суспендированных в толуоле. НЧ сшивали путем комплексообразования терпиридина с ионами Fe (II).

В литературе описаны методы получения коллойдосом полимеризацией мономеров на поверхности оболочки из НЧ после получения эмульсий Пикеринга. Полимеризация в данных методах может происходить как в дисперсионной среде (рис. 1.32 а) [120], так и дисперсной фазе (рис. 1.32 б) [126]. Процесс полимеризации инициируется повышением температуры.

а) Полимеризация в дисперсионной среде



б) Полимеризация в дисперсной фазе



в) Осаждение полимера

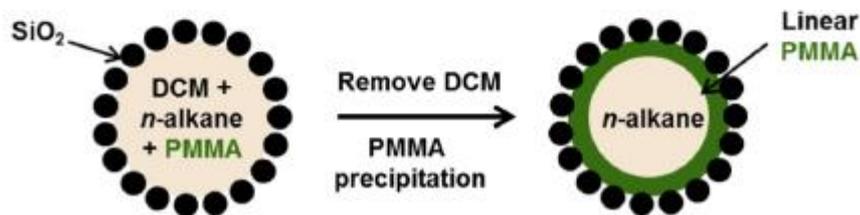


Рис. 1.32. Схематическое изображение получения коллойдосом путем полимеризации адсорбционного слоя НЧ [120,126,127]

Альтернативным методом является метод осаждения полимера. В данном случае полимер растворяется в дисперсной фазе и осаждается на внутренней стенке капсулы при удалении растворителя при повышенной температуре и низком давлении (рис. 1.32 в) [127].

В статье [128] описаны «Nairy» коллоидосомы, получаемые в три стадии (рис. 1.33).

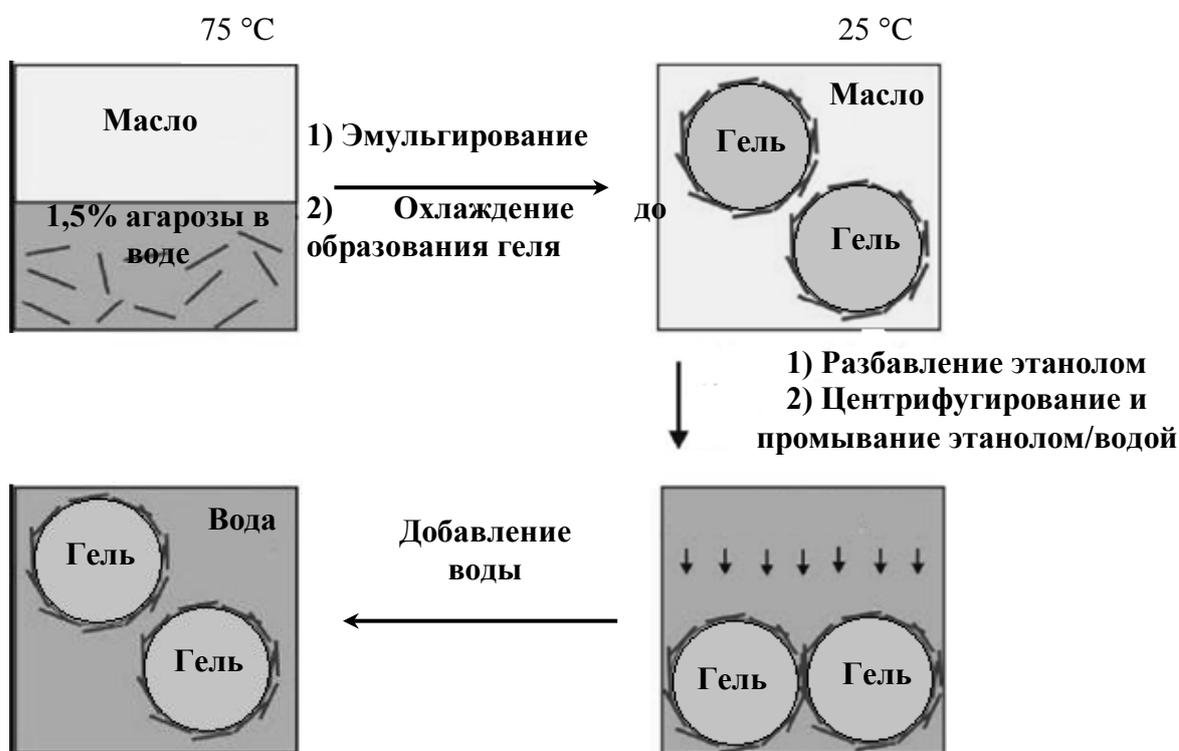


Рисунок 1.33. Схема метода получения коллоидосом с полимерными микростержнями [128]

Горячий раствор агарозы со стержнеобразными частицами из фоторезистивной эпоксидной смолы SU-8, эмульгировали в масле. По мере остывания системы происходило гелеобразование, и дисперсная фаза эмульсии превращалась в гидрогель. Полученную суспензию водного геля разбавляли этанолом и центрифугировали для отделения микрокапсул от масла. Микрокапсулы промывали раствором этанола, а затем диспергировали в водной фазе (рис. 1.34).

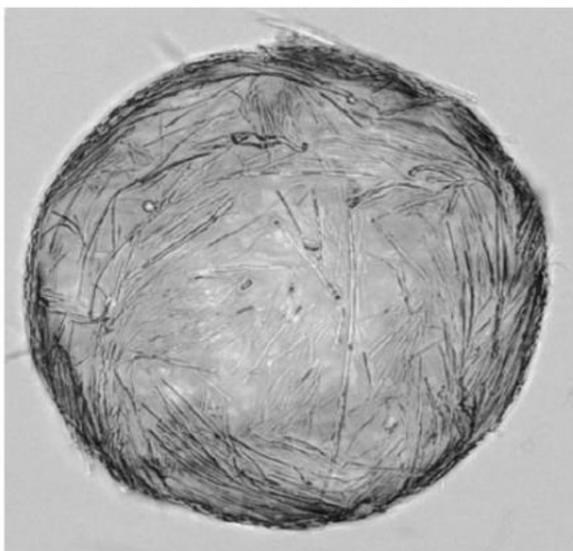


Рис. 1.34. Микрофотография гелевых коллоидосом с полимерными микростержнями из фоторезистивной эпоксидной смолы SU-8 [128]

Этот метод позволяет получить коллоидосомы диаметром от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Гелеобразное ядро придает микрокапсуле жесткость и позволяет отделить коллоидосомы от масляной фазы.

Преимуществом метода является то, что нет необходимости скреплять НЧ на поверхности капель полимерами. Образование жесткой оболочки происходит за счёт гелеобразования в водных каплях при охлаждении. Основным недостатком является то, что эмульсии в данном случае получают при повышенной температуре, чтобы предотвратить гелеобразование до самосборки частиц. Высокая температура эмульгирования является потенциальной проблемой при инкапсулировании термически чувствительных веществ, таких как белки или ферменты.

Такие методы как термический отжиг, формирование гелеобразного ядра и полимеризации после получения эмульсии Пикеринга почти всегда включают стадию нагревания, которая может быть нежелательна, например, при инкапсулировании. Правильный выбор коллоидных частиц и сшивающего агента ковалентную сшивку при температуре окружающей среды.

1.6 Применение коллоидосом и эмульсий, стабилизированных наночастицами

В последние десятилетия коллоидосомы исследуют для применения в фармацевтике в качестве систем для доставки лекарственных веществ парентеральным и пероральным способом. Выбор коллоидосом в качестве средств доставки связан с тем, что они обеспечивают сохранность и пролонгированное действие инкапсулированных лекарственных веществ [128], при использовании коллоидосом увеличивается биодоступность плохо растворимых в воде препаратов.

В работе [129] показана возможность инкапсулирования инсулина в коллоидосомах, предназначенных для перорального применения. Такие капсулы обладают высокой стабильностью в желудочном тракте и предотвращают разрушение инсулина.

Авторами работы [130] были инкапсулированы такие вещества как доксорубин, карбоплатин, и бис-хлорэтилнитрозомочевина для лечения глиомы головного мозга. Применение коллоидосом в данном случае позволяет снизить побочные эффекты, связанные с действием активного вещества.

В пищевой промышленности коллоидосомы могут быть использованы для адресной доставки пробиотиков, питательных веществ или антиоксидантов. Введение в состав пищевых продуктов коллоидосом, содержащих такие компоненты как белки, масла, углеводы, витамины, биодобавки и т.д., позволяет влиять на пищевые характеристики, не изменяя вкус продукта или наоборот изменяя его в положительную сторону [129].

Косметической промышленностью в настоящее время производятся кремы, содержащие НЧ металлов или их оксидов. В работах [131,132.] описываются эмульсии, стабилизированные НЧ ZnO и TiO₂, применяемые в качестве солнцезащитных кремов.

Эмульсии, стабилизированные НЧ Fe₃O₄, могут применяться для очистки сточных вод. Авторы работы [133] получали В/М/В эмульсии для экстракции 4-метоксифенола из сточных вод. 4-метоксифенол избирательно извлекался из

внешней во внутреннюю водную фазу. Множественную эмульсию получали в два этапа. Сначала получали обратную V_1/M эмульсию воздействием ультразвука на смесь НЧ магнетита и три-*n*-бутил фосфата в 10 мл кукурузного масла. Далее к масляной фазе добавляли по каплям 5 мл раствора NaOH и гомогенизировали смесь при 10000 об/мин в течение 5 минут. На втором этапе полученную обратную эмульсию переливали к водной фазе V_2 , концентрация 4-метоксифенола в которой составляла 0,3 мл на 1 литр воды. При перемешивании данных смесей происходило образование множественной эмульсии. На межфазной границе V_2/M 4-метоксифенол вступал в реакцию с три-*n*-бутил фосфатом с образованием маслорастворимого комплекса $[(CH_3OPhOH \cdot TBP)_{org}]$. Далее комплексное соединение на межфазной границе V_1/M вступало в реакцию с присутствующими в водной фазе ионами натрия образуя нерастворимую в воде соль $CH_3OC_6H_5ONa$. После завершения процесса экстракции 4-метоксифенола из внешней водной фазы, НЧ магнетита при помощи магнита удаляли с внутренней поверхности эмульсии. В отсутствие стабилизирующих НЧ множественная эмульсия расслаивалась, а нерастворимая соль фенолята натрия удалялась.

Также на основе эмульсий, стабилизированных частицами, можно получать пористые материалы золь-гель методом. В работе [134] авторы получали V/M эмульсии с размером капель 100-400 мкм. Дисперсионная среда таких эмульсий состояла из декана и составляла 75 об.%. Дисперсная фаза представляла собой 5 мас.% водные дисперсии аэросила, модифицированного гексиламином (0,5 моль/л). Последующее высушивание эмульсий приводило к образованию наномикропористого материала, состоящего из сферических микроразмерных ячеек. Ячейки в свою очередь имели наноразмерные поры диаметром 12 нм.

С помощью эмульсий Пикеринга получают Янус-частицы [135]. Янус-частицами называют разновидность полифункциональных микро- или наноразмерных частиц, состоящих из двух и более частей разного химического состава, с отличающимися свойствами. Данные частицы могут быть амфифильными, в связи с чем могут использоваться для стабилизации как прямых, так и обратных эмульсий.

Таким образом, наиболее подходящим механизмом стабилизации капель для создания коллоидосом является стабилизация эмульсий монослоем НЧ, поскольку в данном случае после скрепления НЧ можно будет получить капсулы – коллоидосомы.

Для получения коллоидосом необходимо образование на поверхности капель дисперсной фазы оболочки из плотно упакованных НЧ. В случае монодисперсных НЧ наибольшая плотность упаковки достигается при использовании НЧ сферической и кубической формы.

При помощи молекул ПАВ можно изменять краевой угол смачивания НЧ в достаточно широком диапазоне. Одним из недостатков является то, что молекулы катионогенных, анионогенных и цвиттер-ионных ПАВ чувствительны к изменению рН дисперсионной среды. Также использование ПАВ является нежелательным в случае применения эмульсий, стабилизированных НЧ, в медицине.

Методы силанизации и модификации поверхности НЧ полимерами также позволяют регулировать краевой угол смачивания в достаточно широком диапазоне. Однако данные методы технологически более сложные по сравнению с модификацией ПАВ.

Перспективы использования гетероагрегатов для стабилизации эмульсий заключаются в том, что гетероагрегаты не требуют введения в систему модификаторов, таких как ПАВ. Стабилизирующая оболочка из гетероагрегатов на поверхности капель дисперсной фазы, влияет на скорость диффузии инкапсулированных веществ, что может быть полезно при применении данных капсул в медицине в случаях, когда требуется пролонгированное действие лекарственного вещества.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

2.1. Реактивы и материалы

Для получения эмульсий были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20), суспензии НЧ SiO₂ в воде (Ludox CL, Ludox HS), суспензии НЧ Fe₃O₄ в воде, полиэтиленгликоль сорбитан монолаурат (Tween 20), полиоксиэтилен сорбитан монопальмитат (Tween 40), полиэтиленгликоль сорбитан моноолеат (Tween 80), полиоксиэтилен сорбитан триолеат (Tween 85), сорбитан монолаурат (Span 20), сорбитан моноолеат (Span 80), соевый лецитин, олеиновая кислота, цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), олеат натрия, водные растворы NaOH или HCl, бидисциллированная вода. В качестве инкапсулируемых лекарственных веществ использовались: (+)-α-токоферол, гидрокортизон, куркумин и нимесулид.

В качестве исходных реагентов для синтеза НЧ магнетита использовали: сульфат железа (II) (FeSO₄), нитрат калия (KNO₃), гидроксид калия (KOH), бидистиллированную воду.

В работе реактивы дополнительной очистке не подвергались. Более подробные данные по этим веществам представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Используемые в работе вещества

№	Наименование реактива	Формула	Марка	Назначение
1	Углеводородное масло		Britol 20 USP	Дисперсная фаза эмульсий
2	Гидроксид натрия	NaOH	ГОСТ 4199-76 (ХЧ)	Изменение pH дисперсионной среды эмульсий и суспензий НЧ

3	Соляная кислота	HCl	СигмаТек (ОСЧ)	Изменение pH дисперсионной среды эмульсий и суспензий НЧ
4	Ludox CL	Суспензия SiO ₂ в воде	Sigma-Aldrich (содержание SiO ₂ ≥ 30 %)	НЧ
5	Ludox HS-30	Суспензия SiO ₂ в воде	Sigma-Aldrich (содержание SiO ₂ ≥ 30 %)	НЧ
6	Tween 20	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта ≥ 95%)	ПАВ
7	Tween 40	C ₆₂ H ₁₂₂ O ₂₆	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта ≥ 95%)	ПАВ
8	Tween 80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта ≥ 95%)	ПАВ
9	Tween 85	C ₁₀₀ H ₁₈₈ O ₂₈	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта ≥ 95%)	ПАВ

10	Span 20	$C_{18}H_{34}O_6$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 95\%$)	ПАВ
11	Span 80	$C_{24}H_{44}O_6$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 95\%$)	ПАВ
12	Соевый лецитин	$C_{42}H_{80}NO_8P$	Alfa Aesar (содержание основного продукта $\geq 90\%$)	ПАВ
13	Олеиновая кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 99\%$)	ПАВ
14	Цетилтриметил- аммоний бромид	$C_{19}H_{42}BrN$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 98\%$)	ПАВ
15	Олеат натрия	$NaC_{18}H_{33}O$	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 95\%$)	ПАВ

16	Гидроксид калия	KOH	Лабтех, хч	Осадитель
17	Нитрат калия	KNO ₃	Лабтех, хч	Окислитель
18	Сульфат железа (II)	FeSO ₄	Лабтех, ч	Прекурсор
19	(+)- α -Токоферол	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	Sigma-Aldrich, США	Дисперсная фаза эмульсий
20	Гидрокортизон	C ₂₁ H ₃₀ O ₅	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 98\%$)	Дисперсная фаза эмульсий
21	Куркумин	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	Sigma-Aldrich (содержание основного продукта $\geq 65\%$)	Дисперсная фаза эмульсий
22	Нимесулид	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	Sigma-Aldrich	Дисперсная фаза эмульсий

2.2. Методы исследования

При анализе НЧ и эмульсий Пикеринга использовали такие методы исследования, как просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая криомикроскопия, оптическая микроскопия, динамическое светорассеяние, УФ-видимая спектроскопия. Проводились измерения электрокинетического потенциала.

2.2.1. Измерение размера наночастиц методом динамического светорассеяния

Метод динамического светорассеяния позволяет оценить размер и дисперсность НЧ. Для этих целей был использован прибор Zetasizer Nano (Malvern). Процесс измерения: оптически прозрачную кювету из полиметилметакрилата размером 1 см заполняли 1 мл дисперсии НЧ. Образец помещали в кюветный отдел анализатора, накрывали кювету термоизолирующей крышкой и запускали измерительную процедуру в ручном режиме. Измерения проводили при 25 °С. Показания прибора снимали три раза. Для дальнейшего анализа брали средний результат.

2.2.2. Измерение ζ -потенциала наночастиц

Измерения ζ -потенциала НЧ проводили на приборе Zetasizer Nano (Malvern). Определение ζ -потенциала НЧ основано на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля. Измерения проводили при 25 °С. Для измерения ζ -потенциала НЧ кювету DTS1060 с помощью шприца заполняли дистиллированной водой и промывали несколько раз. Перед измерением кювету заполняли с помощью шприца дисперсией НЧ объемом 1 мл, и проводили измерения. Показания прибора снимали пять раз. Для дальнейшего анализа брали средний результат.

2.2.3. Определение морфологии и размера исследуемых структур методом просвечивающей электронной микроскопии

Морфология и размер НЧ SiO_2 и Fe_3O_4 были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Подготовка образцов для исследования: дисперсии НЧ предварительно подвергали ультразвуковому воздействию и наносили на сетку с подложкой, высушивали в течение 15-30 мин. Приготовленные образцы исследовали на просвечивающем электронном микроскопе. Ускоряющее напряжение было равно 80 кВ, увеличение – до $\times 600\,000$.

При исследовании эмульсий на просвечивающем электронном микроскопе использовали метод негативного контрастирования. Добавление к эмульсии контрастера увеличивает контрастность капель дисперсной фазы при помощи неровностей на поверхности образца, инфильтрации пор и электронно-прозрачный объект становится окружен электронно-плотным материалом. Таким образом, на фоне электронно-плотного окружения капли дисперсной фазы выглядят как электронно-прозрачная область. В качестве контрастера использовали уранилацетат натрия.

2.2.4. Измерение устойчивости золей

Устойчивость дисперсий НЧ была исследована при помощи прибора MultiScan MS20. Работа прибора основана на измерении прошедшего через образец монохромного излучения с длиной волны 880 нм. Измерения прошедшего света проводились по высоте образца с шагом 55 мкм, скорость измерения составляла 12,5 мм/с. Для измерения кювету заполняли дисперсией объемом 25 мл. Измерения проводили при 25 °С. На основе полученных данных были построены зависимости изменения интенсивности проходящего света по высоте столба суспензии или эмульсии с течением времени.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучаемые системы и образующиеся структуры

В данной работе было проведено изучение устойчивости и кинетики расслаивания эмульсий Пикеринга, стабилизированных НЧ SiO₂. Схематические изображения кинетических кривых изменения доли дисперсной фазы в таких эмульсиях приведены на рис. 3.1.

Если эмульсия была неустойчивой, то из таких эмульсий практически сразу же после получения начинала отслаиваться водная фаза. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала (рис. 3.1 - кривая 1). Затем начинала отслаиваться органическая фаза, и эмульсия через несколько минут или часов полностью расслаивалась. Для таких эмульсий в момент полного расслаивания условно принималось, что доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части равна 1, в действительности такая система уже не была эмульсией.

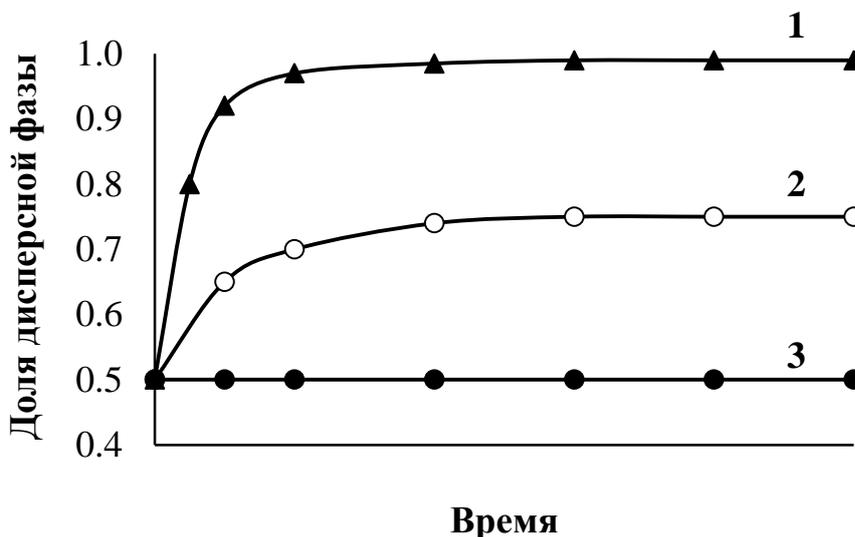


Рис. 3.1. Схематическое изображение кривых изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях. 1, 2 и 3 - пояснения в тексте

Если происходило формирование эмульсии, устойчивой к коалесценции, но неустойчивой к обратной седиментации, то в таких системах происходило отслаивание только водной дисперсионной среды, при этом органическая дисперсная фаза не отслаивалась в течение нескольких недель или даже месяцев.

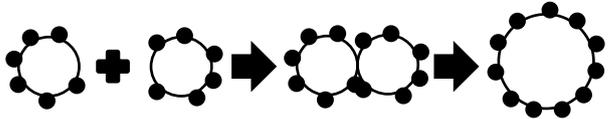
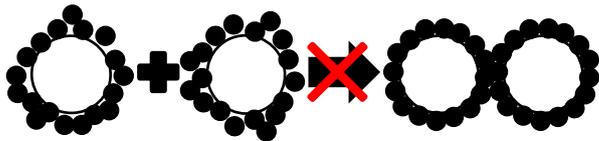
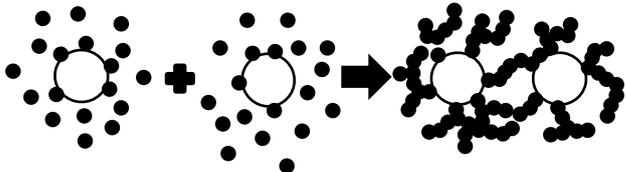
Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала, а потом сохранялась практически постоянной. Если капли дисперсной фазы были разделены тонким слоем НЧ, то доля дисперсной фазы возрастала до значений, превышающих плотную упаковку капель (0.74). Это обусловлено тем, что такие слои НЧ не обладали достаточной жесткостью, и могла происходить деформация капель.

При адсорбции НЧ или агрегатов НЧ на поверхности капель дисперсной фазы могла формироваться многослойная пленка. Такая пленка, обладала достаточной жесткостью и механической прочностью, капли дисперсной фазы в таких эмульсиях практически не деформировались. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала до 0,74-0,78, а затем практически не изменялась (рис. 3.1 - кривая 2). Такие эмульсии могут быть использованы для получения коллоидосом, если провести сшивку НЧ [126,136,137] до окончания процесса обратной седиментации и достижения плотной упаковки капель в нерасслоившейся части эмульсии.

Если НЧ были неустойчивы к агрегации, то в дисперсионной среде некоторых эмульсий происходило образование пространственной сетки из агрегатов НЧ. Гелеобразная сетка из НЧ препятствовала сближению капель, в результате получались эмульсии, устойчивые и к коалесценции, и к обратной седиментации. Доля дисперсной фазы в таких эмульсиях практически не изменялась и была равна первоначальной (рис. 3.1 - кривая 3). Данные эмульсии перспективны для использования при трансдермальной доставке активных соединений, в пищевой, лакокрасочной промышленности.

Схематическое изображение процессов, протекающих в таких эмульсиях, и потенциальные области их применения приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Процессы, протекающие в исследованных эмульсиях, типы образующихся структур и возможности их практического использования

Схематическое изображение системы	Процессы, протекающие в системе	Потенциальная область применения
	Коалесценция, эмульсия быстро расслаивается	-
	Обратная седиментация, коалесценция практически отсутствует	Получение коллоидосом
	Обратная седиментация и коалесценция практически отсутствуют	Получение структурированных систем для трансдермальной доставки, лакокрасочной продукции, зубные пасты, пищевые продукты, контрастные агенты для МРТ и др.

С целью получения эмульсий Пикеринга, устойчивых к коалесценции и обратной седиментации, в данной работе было проведено систематическое изучение эффективности стабилизации эмульсий:

- 1) НЧ оксида кремния Ludox CL и Ludox HS-30,
- 2) НЧ Ludox CL и Ludox HS, модифицированными неионогенными, анионогенными или катионогенными ПАВ с разными ГЛБ,
- 3) агрегатами НЧ Ludox CL, Ludox HS-30 и магнетита.

3.2. Стабилизация эмульсий наночастицами SiO₂ Ludox HS-30 или Ludox CL

Как было показано в разделе 1.2, НЧ оксида кремния являются хорошими стабилизаторами эмульсий Пикеринга [27]. Кроме того, они химически стабильны, биосовместимы и биodeградируемы [138,139]. Поверхность НЧ SiO₂ может быть модифицирована различными функциональными молекулами, антителами для адресной доставки [140], флуорофорами [141], "gating molecules" для стимулирования начала выхода лекарственного вещества [142], различные терапевтические агенты [143]. В структуру монослоя НЧ SiO₂ на поверхности капель масла могут быть встроены магнитные НЧ для манипулирования и диагностики [144]. Поэтому в данной работе проводилось изучение эмульсий Пикеринга, стабилизированных НЧ оксида кремния, как систем перспективных для тераностики и персонализированной медицины.

3.2.1. Коллоидно-химические свойства дисперсий наночастиц SiO₂

Для стабилизации прямых эмульсий Пикеринга были использованы золи диоксида кремния Ludox HS-30 и Ludox CL, выпускаемые фирмой Sigma-Aldrich. Данные золи представляют собой 30 мас.% дисперсии НЧ в водном растворе. Производитель при описании выпускаемых продуктов не приводит значения средних размеров НЧ, а указывает только величину удельной межфазной поверхности: ~220 м²/г для Ludox HS-30 и ~230 м²/г для Ludox CL. Поэтому были определены распределения НЧ по размерам. Размер частиц в золях был определен методом динамического светорассеяния и с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 3.2 и 3.3 приведены распределения НЧ по размерам в золях Ludox HS-30 и Ludox CL, по данным просвечивающей электронной микроскопии, и микрофотографии этих НЧ.

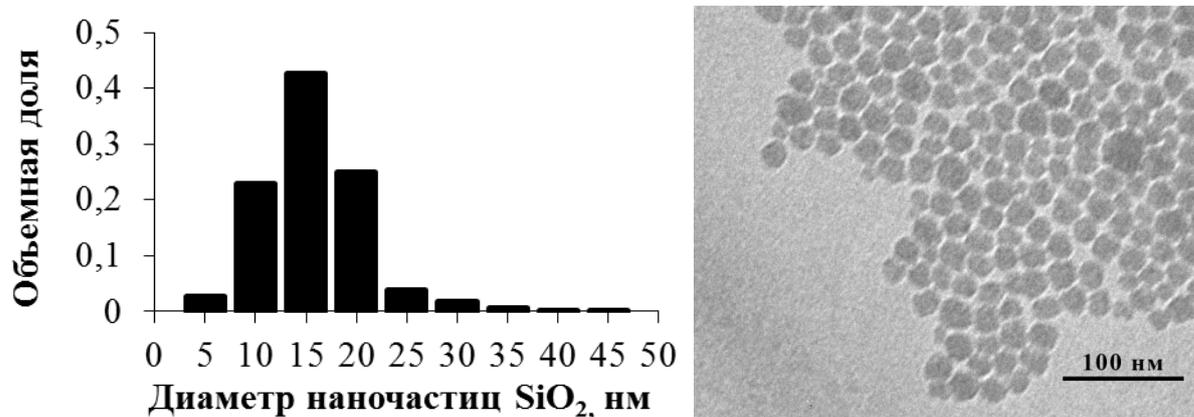


Рис. 3.2. Распределение по размерам и микрофотография НЧ оксида кремния в золе Ludox HS-30

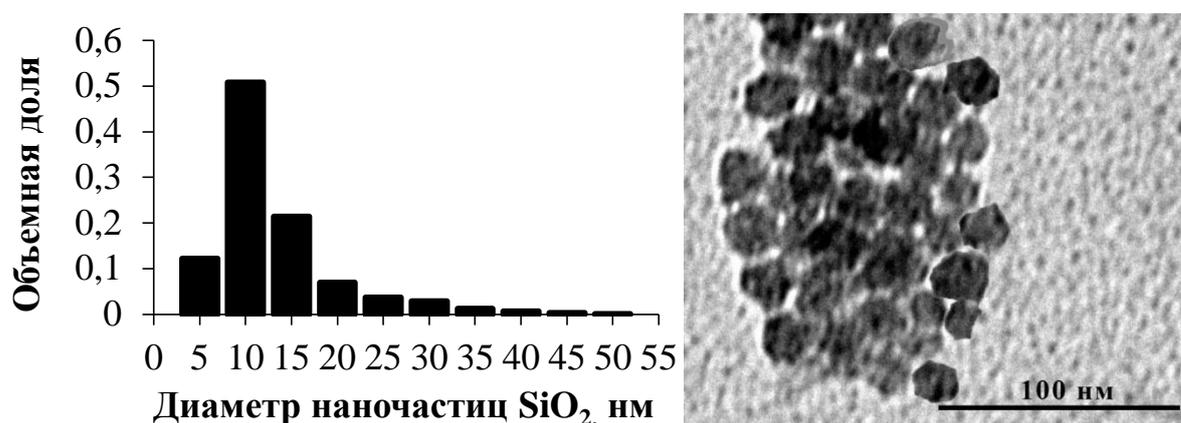


Рис. 3.3. Распределение по размерам и микрофотография НЧ оксида кремния в золе Ludox CL

В обеих золях Ludox HS-30 и Ludox CL НЧ оксида кремния имели сферическую форму. Средний диаметр НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL был равен 16 ± 2 и 12 ± 2 нм соответственно. С учетом плотности НЧ Ludox $2,3 \text{ г/см}^3$ приведенной на сайте производителя, удельная межфазная поверхность НЧ составляет 208 ± 10 и $214 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ для Ludox HS-30 и Ludox CL соответственно.

Золь Ludox HS-30 состоял из НЧ SiO₂. В золе Ludox CL ядро НЧ состояло из SiO₂, на поверхности НЧ была оболочка из оксида алюминия. рН исходных золь Ludox HS-30 и Ludox CL составлял 9,8 и 4,1 соответственно. При данных значениях рН НЧ Ludox HS-30 были заряжены отрицательно, Ludox CL –

положительно (рис. 3.4). В роли противоионов выступали Na^+ и Cl^- , соответственно.

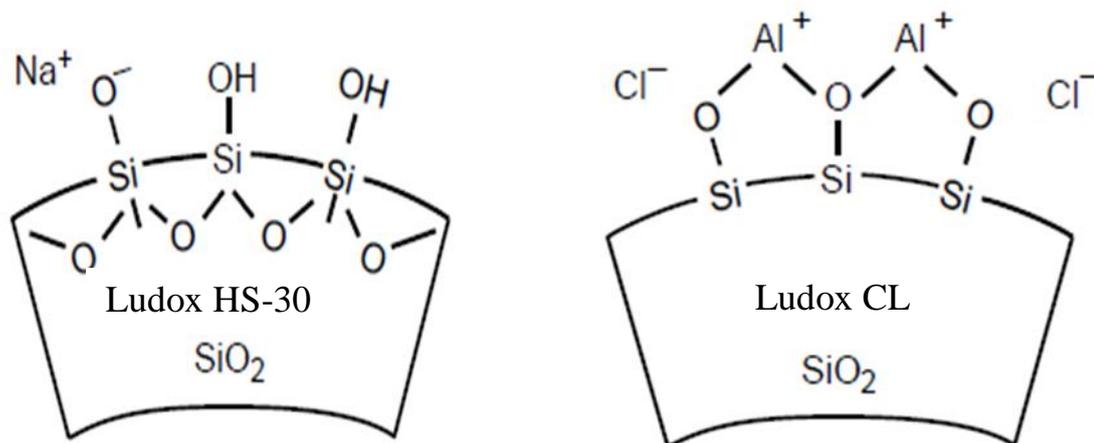


Рис. 3.4. Строение поверхности НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL [145,146]

Исходные золи Ludox HS-30 и Ludox CL являлись устойчивыми дисперсными системами, поскольку частицы отталкивались друг от друга из-за высокого поверхностного заряда. При изменении величины pH дисперсионной среды происходило изменение заряда поверхности НЧ, соответственно изменялась величина ζ -потенциала (рис. 3.5 и 3.6).

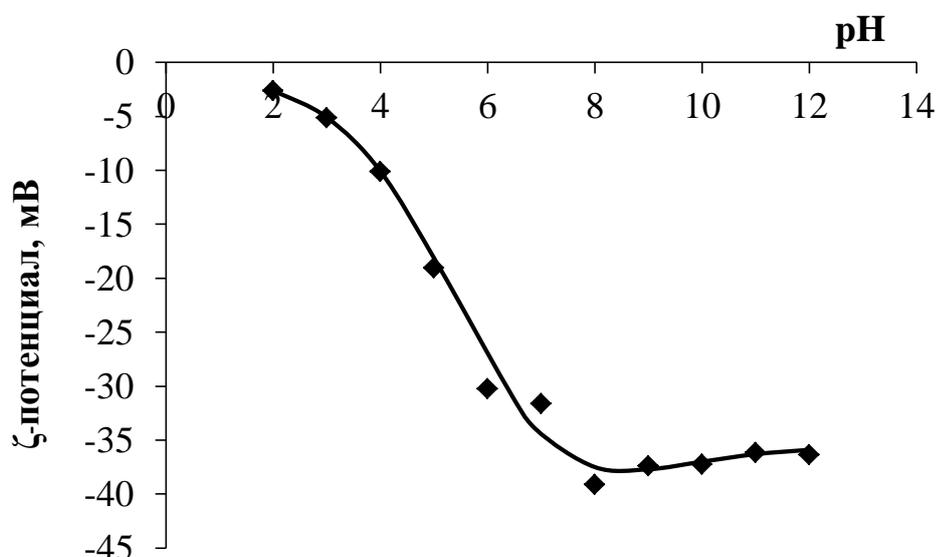


Рис. 3.5. Зависимость ζ -потенциала НЧ Ludox HS-30 от pH дисперсионной среды

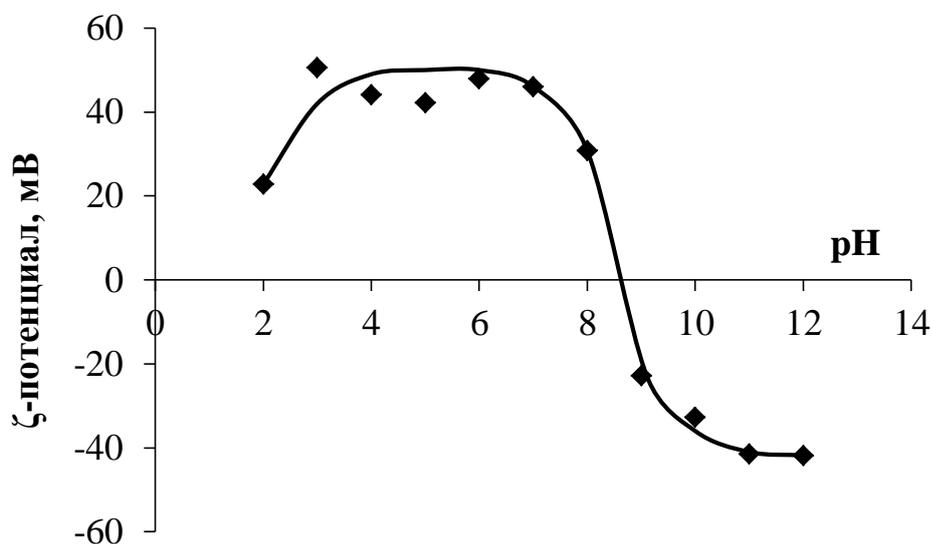


Рис. 3.6. Зависимость ζ-потенциала НЧ Ludox CL от pH дисперсионной среды

Изоэлектрическая точка золя Ludox HS-30 находилась при значениях pH < 2, что соответствует литературным данным pH $2,0 \pm 0,2$ [85,147,148], изоэлектрическая точка Ludox CL соответствовала pH 8,6 [149]. При увеличении pH водной фазы от 2 до 8 ζ-потенциал НЧ Ludox HS-30 был отрицательным и увеличивался по абсолютной величине от практически нулевых значений до 37 ± 2 мВ. В диапазоне значений pH 8-12 ζ-потенциал НЧ Ludox HS-30 практически не изменялся.

ζ-потенциал НЧ Ludox CL был положительным при pH < 8,6, при больших значениях pH ζ-потенциал НЧ Ludox CL принимал отрицательные значения, и его абсолютная величина возрастала с увеличением pH.

3.2.2. Устойчивость дисперсий наночастиц SiO₂ в водной фазе

Так как заряд поверхности НЧ зависит от pH дисперсионной среды, при низких значениях ζ-потенциала в золях может протекать коагуляция НЧ оксида кремния и последующая седиментация образующихся агрегатов. Для изучения устойчивости золь было исследовано изменение интенсивности проходящего света по высоте столба суспензии с течением времени (рис. 3.7 и 3.8). Высота столба была выражена в относительных величинах, показывающих расстояние от

дна сосуда с суспензией. Расстояние, равное 1, соответствовало верхнему уровню суспензии; равное 0 - нижнему уровню, т.е. дну сосуда.

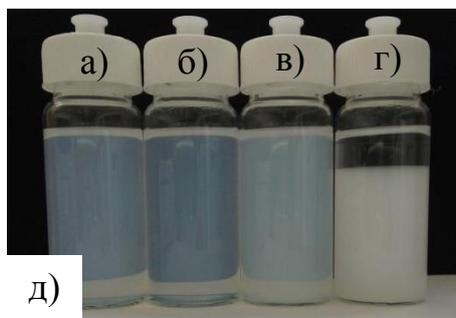
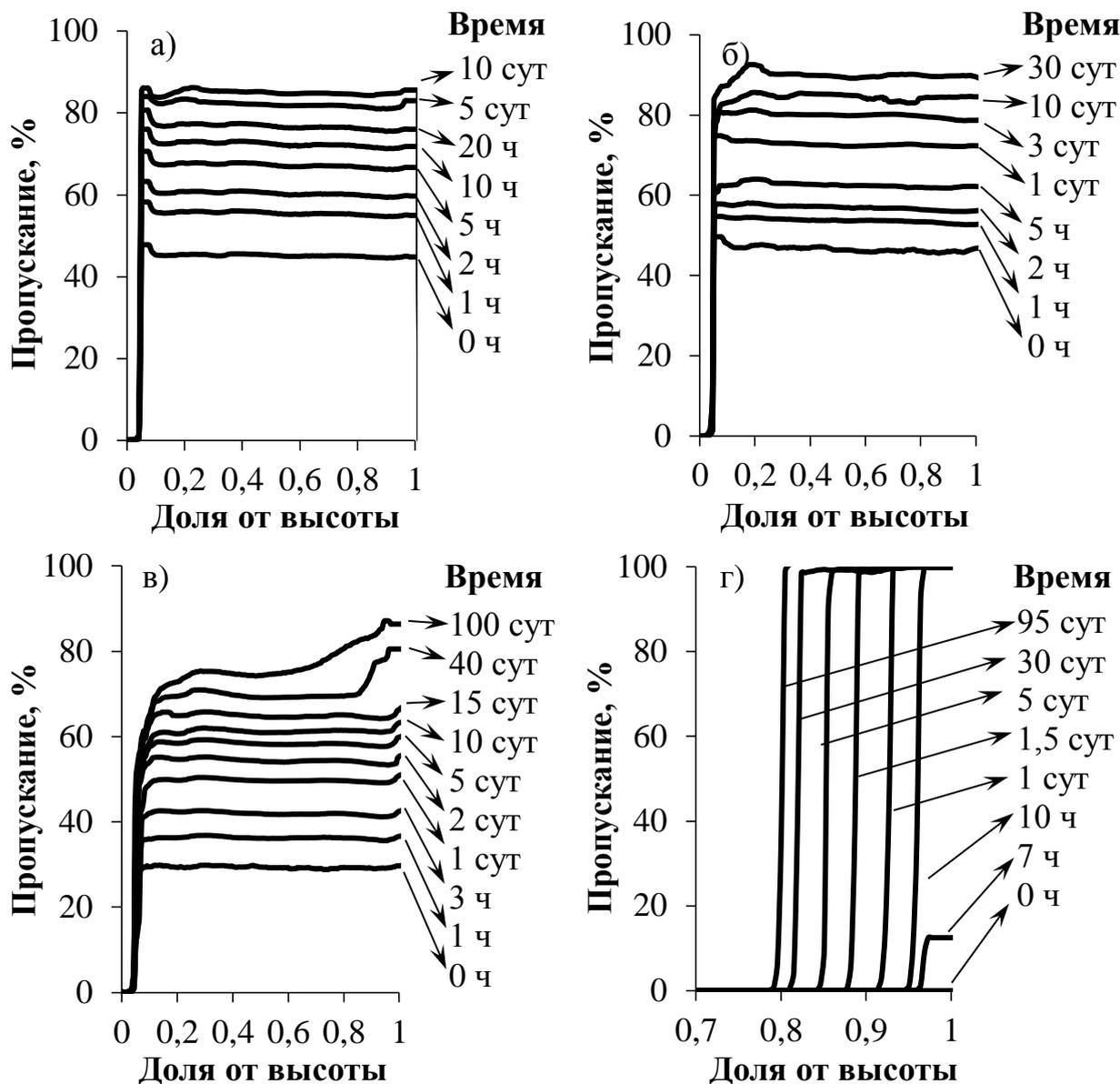


Рис. 3.7. Изменение интенсивности проходящего света в золе Ludox CL с концентрацией НЧ SiO₂ 3 мас.% с течением времени.

рН дисперсионной среды: а) 2, б) 4, в) 6, г) 8;

д) внешний вид зольей Ludox CL через 30 сут после получения

При увеличении рН от 2 до 6 (рис. 3.7 а, б, в) в дисперсиях преимущественно протекала агрегация НЧ оксида кремния, поэтому на профилях седиментации присутствовали горизонтальные участки, положение которых изменялось со временем. Интенсивность проходящего света возрастала по всей высоте столба суспензии НЧ с течением времени. Возможно, это связано с медленной коагуляцией золя, при которой может происходить уменьшение оптической плотности, несмотря на протекание агрегации [150]. С другой стороны, рассеяние света разветвленными агрегатами меньше, чем плотными [151]. Поэтому при медленной коагуляции с образованием рыхлых агрегатов пропускание света через золи возрастало с течением времени. При этом размер агрегатов был небольшим, и их седиментация не протекала.

Если сравнить пропускание суспензий в начальный момент времени, то видно, что мутность возрастала с увеличением рН дисперсионной среды от 2 до 8. При рН 8 пропускание было практически равно 0 по всей высоте столба суспензии.

С течением времени при рН 8 происходило образование агрегатов НЧ, которые объединялись в пространственную сетку, т.е. образование гелеобразной структуры, которая занимала весь объем суспензии. Об образовании гелеобразной структуры свидетельствовали почти вертикальные линии на профилях седиментации (рис. 3.7 г). С течением времени протекал синерезис геля, часть водной фазы отслаивалась, и в верхней части сосуда появлялась зона с высоким пропусканием. При этом вертикальные линии смещались влево на расстояния, соответствующие меньшему расстоянию от дна сосуда. За 95 сут из суспензии отслаивалось ~20 об.% водной фазы.

Несмотря на то, что ζ -потенциал НЧ Ludox CL при рН дисперсионной среды равном 8 составлял +31 мВ, в системе протекали агрегация и гелеобразование. По-видимому, это связано с тем, что поверхность НЧ, функционализированных Al, гидратирована в малой степени [150], и такого заряда недостаточно, чтобы предотвратить агрегацию НЧ.

В золях Ludox HS-30 агрегация НЧ практически не протекала. На рис. 3.8 в качестве примера приведены зависимости проходящего света от высоты столба суспензии при рН 8. Аналогичные зависимости были получены для рН 2, 4 и 6.

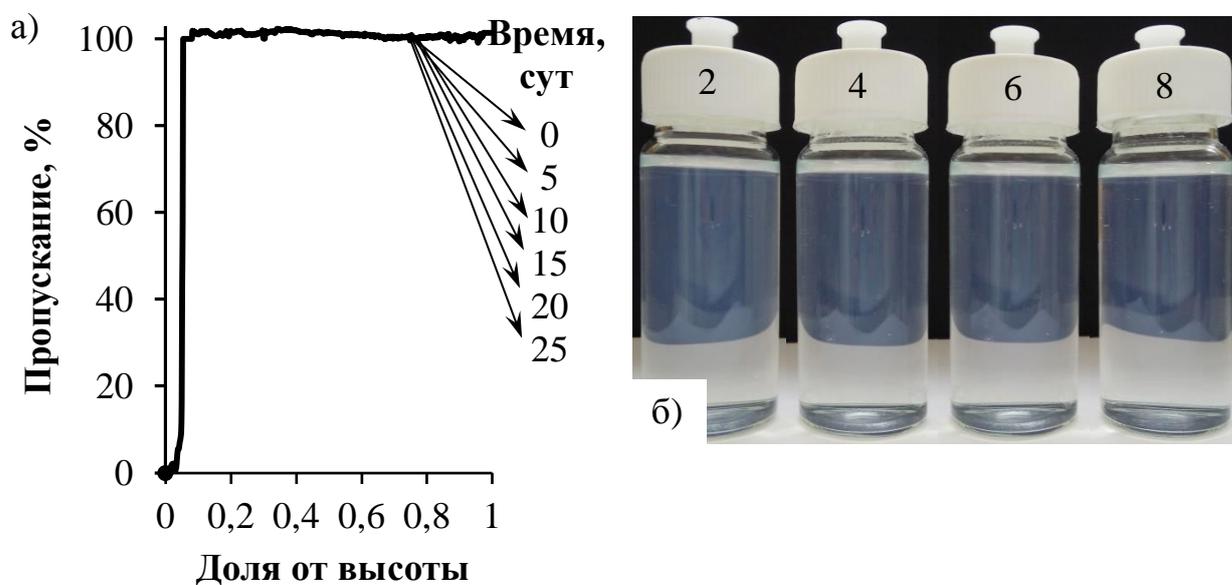


Рис. 3.8. Изменение интенсивности проходящего света в золе Ludox HS-30 с концентрацией НЧ SiO₂ 3 мас.% и рН 8 с течением времени;
 д) внешний вид зольей Ludox HS-30 через 30 сут после получения. рН дисперсионной среды 2, 4, 6 и 8

Агрегация НЧ Ludox HS-30 при изменении рН дисперсионной среды не происходила при изменении водородного показателя от 2 до 8. При рН от 2 до 6 это было обусловлено образованием гидратной оболочки вокруг НЧ, препятствующей их сближению и коагуляции [150]. С ростом рН дисперсионной среды заряд поверхности НЧ Ludox HS-30 увеличивался из-за диссоциации силанольных групп, находящихся на поверхности. Это сопровождалось уменьшением поверхностных Н-групп, которые образовывали водородные связи с молекулами воды. Как показано в работе [152], наименьшая гидратация НЧ SiO₂ и наименьшая устойчивость зольей наблюдалась при рН 5-6 при условии отсутствия индифферентных электролитов.

При рН > 5,5 устойчивость НЧ SiO₂ возрастала из-за образования поверхностного ионизированного гелеобразного слоя, который являлся пористым

и проницаемым для потенциалопределяющих ионов и противоионов [153-156]. Т.е. во всем исследованном диапазоне pH золи Ludox HS-30 были устойчивы к агрегации.

3.2.3. Влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий

В работе было проведено изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30. В качестве дисперсной фазы было использовано углеводородное масло. Концентрация НЧ составляла 3 мас.% относительно дисперсной фазы. Доля дисперсной фазы в эмульсиях была равна 0,5. Эмульсии получали следующим образом. Золь Ludox HS-30 или Ludox CL разбавляли дистиллированной водой. К водной суспензии НЧ добавляли углеводородное масло и эмульгировали на магнитной мешалке RCT BASIC (ИКА, Германия) в течение 2 мин при скорости перемешивания 1000 об/мин. Затем грубые эмульсии гомогенизировали диспергатором Ultra-Turrax T 25 (ИКА, Германия) в течение 2 мин со скоростью перемешивания 11 000 об/мин.

В случае стабилизации эмульсий НЧ Ludox CL при низких значениях водородного показателя дисперсионной среды (pH 2 и 4) данные системы являлись неустойчивыми к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы практически сразу после получения (рис. 3.9). Протекание коалесценции можно объяснить тем, что в золях Ludox CL в данном диапазоне pH протекала медленная агрегация, так как НЧ имели относительно высокий поверхностный заряд. Отдельные НЧ и небольшие агрегаты медленно адсорбировались на поверхности капель дисперсной фазы, что не могло предотвратить коалесценцию.

Увеличение pH дисперсионной среды до 6 приводило к образованию эмульсий, устойчивых к коалесценции, что было связано со снижением агрегативной устойчивости золя и образованием агрегатов НЧ Ludox CL в объеме дисперсионной среды. Агрегаты НЧ адсорбировались на поверхности капель дисперсной фазы, предотвращая их коалесценцию.

Устойчивость таких эмульсий к обратной седиментации была низкой, с течением времени происходило постепенное отслаивание части водной фазы.

Доля дисперсной фазы при этом увеличивалась до 0,73 за первые сутки после получения (рис. 3.9).

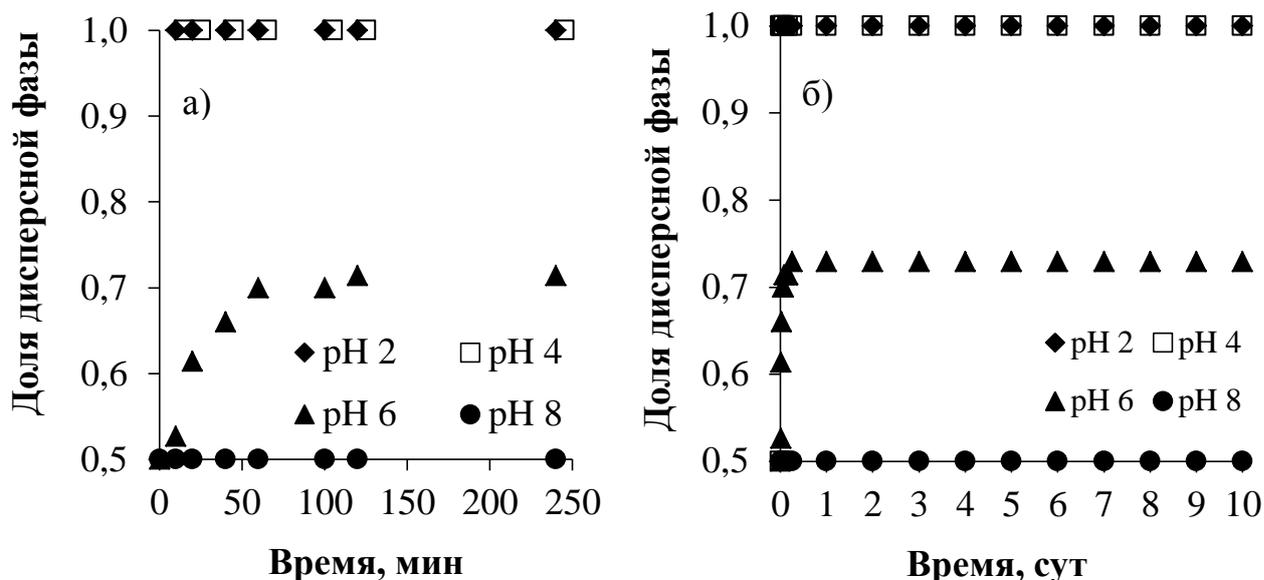


Рис. 3.9. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных НЧ Ludox CL, со временем: начальные участки кинетических кривых (а) и зависимости на более длительном интервале времени (б).

Концентрация НЧ – 3 мас.%, доля дисперсной фазы – 0,5

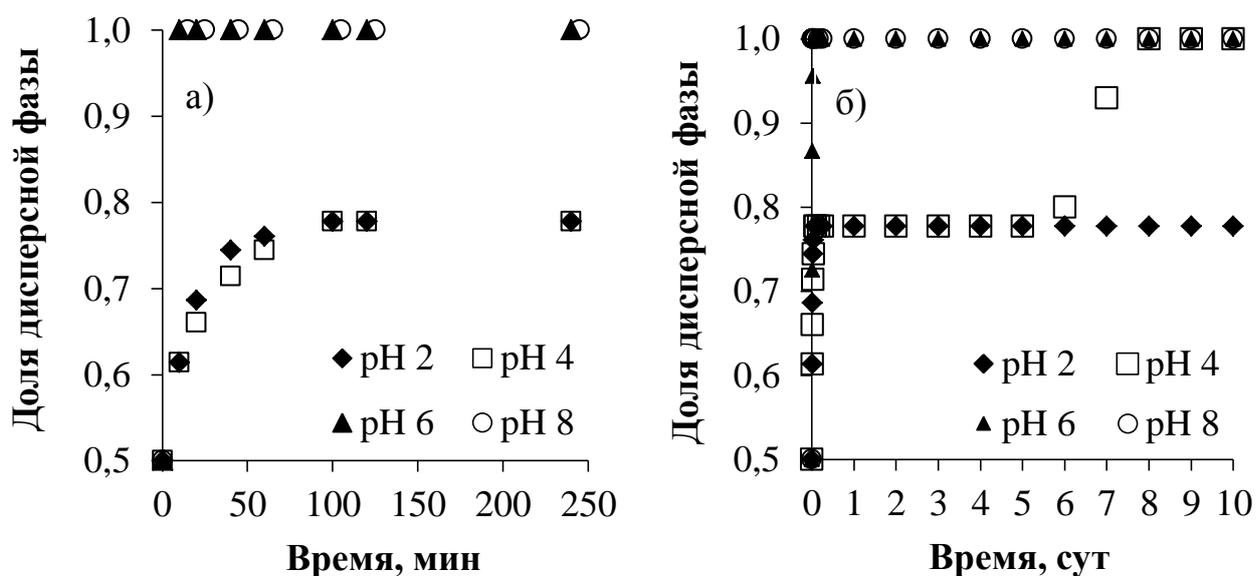


Рис. 3.10. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, со временем: начальные участки кинетических кривых (а) и зависимости на более длительном интервале времени (б). Концентрация НЧ – 3 мас.%, доля дисперсной фазы – 0,5

При рН водной фазы 8 в дисперсионной среде эмульсий происходило образование гелеобразной сетки из агрегированных НЧ. Такие эмульсии являлись устойчивыми к обратной седиментации, отслаивания дисперсионной среды не наблюдалось в течение >10 сут.

Образование устойчивых к коалесценции эмульсий при стабилизации НЧ Ludox HS-30 происходило при рН дисперсионной среды, равном 2. Объемная доля дисперсной фазы в таких эмульсиях с течением времени возрастала до 0,78.

Эмульсии с рН дисперсионной среды, равным 4, также уплотнялись до 0,78, однако они были неустойчивы к коалесценции. Через 5 сут из таких эмульсий начинала отслаиваться дисперсная фаза, и через 8 сут эмульсии полностью расслаивались.

Эмульсии с рН 6 и 8 были неустойчивыми и расслаивались в течение нескольких минут после получения.

Таким образом, прямые эмульсии с углеводородным маслом в качестве дисперсной фазы, устойчивые к коалесценции, образуются при стабилизации НЧ оксида кремния Ludox HS-30 при рН 2 и при стабилизации НЧ Ludox CL при рН 6. Такие эмульсии перспективны для получения коллоидосом, так как на поверхности капель масла образуется жесткий слой из адсорбированных НЧ, препятствующий деформации и коалесценции капель.

Эмульсии Пикеринга, устойчивые и к коалесценции, и к седиментации, формировались при стабилизации Ludox CL при рН 8. Такие эмульсии перспективны для применения в областях, где требуются дисперсные системы со структурированной дисперсионной средой.

3.3 Стабилизация эмульсий наночастицами SiO₂, модифицированными неионогенными ПАВ

Немодифицированные НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL гидрофильны [21]. За счет увеличения гидрофобности НЧ можно добиться увеличения угла смачивания, соответственно увеличится скорость адсорбции НЧ на поверхности капель масла, и могут быть получены более устойчивые эмульсии.

3.3.1 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными ПАВ ряда Tween

В качестве неионогенных ПАВ в данной работе были использованы полиоксиэтилированные сорбитаны широко применяемые в медицине и косметике. Номер полисорбата связан с типом жирных кислот, соединенных с частью молекулы – полиоксиэтилен сорбитана. Монолаурат обозначается числом 20, монопальмитат – 40, моноолеат – 80 и триолеат – 85. Гидрофильные группы – полиоксиэтиленовые. Чем выше номер полисорбата, тем, как правило, более липофильными свойствами он обладает. Значения ГЛБ приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Значения ГЛБ молекул Tween

ПАВ	ГЛБ
Tween 20	16,7
Tween 40	15,6
Tween 80	15,0
Tween 85	11,0

Данные ПАВ хорошо растворимы в воде и этаноле, не растворяются в минеральном масле и жидком парафине, являются биodeградируемыми.

3.3.1.1 Эмульсии, стабилизированные Tween 20, Tween 40, Tween 80 и Tween 85

При модификации поверхности НЧ молекулы ПАВ могут не только адсорбироваться на поверхности НЧ, но и на поверхности капель масла, внося свой вклад в стабилизацию эмульсий. Поэтому сначала была исследована устойчивость эмульсий, стабилизированных только ПАВ ряда Tween. Концентрация ПАВ в водной фазе до получения эмульсий варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. рН водной фазы был равен 6,0. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Эмульсии получали по методике, описанной в разделе 3.2.3.

Все полученные эмульсии были типа "масло-в-воде". С течением времени из исследованных эмульсий происходило отслаивание водной фазы, соответственно, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии от концентрации ПАВ через 15 сут приведены на рис. 3.11.

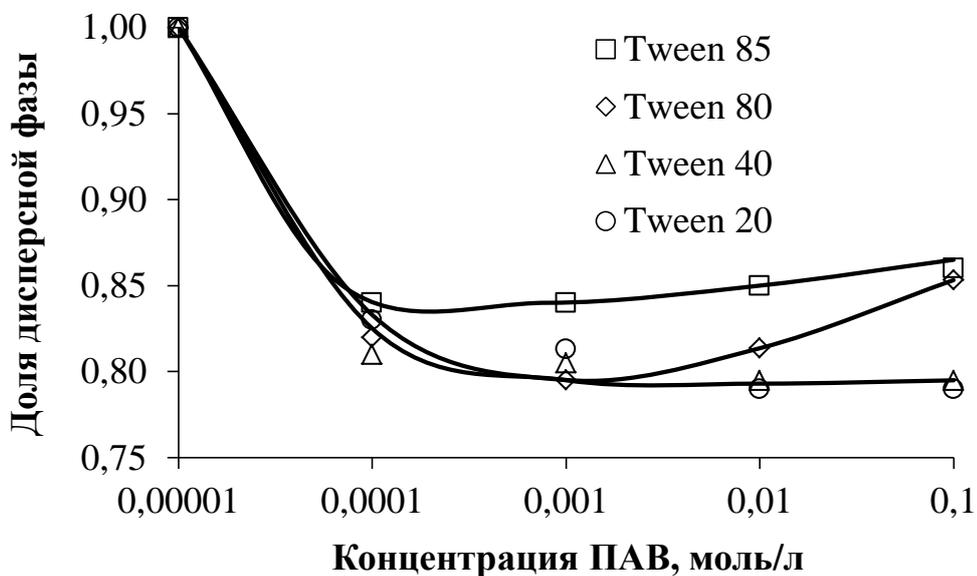


Рис. 3.11. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных Tween, от начальной концентрации ПАВ через 15 сут после получения. рН дисперсионной среды – 6

Эмульсии с концентрацией ПАВ, равной 0,00001 моль/л, были неустойчивыми к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы в первые минуты после получения (рис. 3.11). В эмульсиях с более высокой концентрацией ПАВ происходило постепенное отслаивание водной фазы, которое практически прекращалось через 15 сут. В наиболее устойчивых эмульсиях, стабилизированных Tween 20 и Tween 40 доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут составляла ~0,8. Эмульсии с Tween 80 и Tween 85 были менее устойчивыми, и доля дисперсной фазы через 15 сут возрастала до ~0,85.

Также с ростом концентрации Tween 80 в эмульсиях выше 0,001 моль/л устойчивость эмульсий снижалась, в случае с Tween 85 устойчивости эмульсий при концентрации выше 0,0001 моль/л изменялась незначительно.

Было проведено изучение влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных Tween. Концентрация Tween 20, Tween 40, Tween 80 или Tween 85 в водной фазе составляла 0,01 моль/л. pH регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl. Зависимости доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут от pH дисперсионной среды приведены на рис. 3.12.

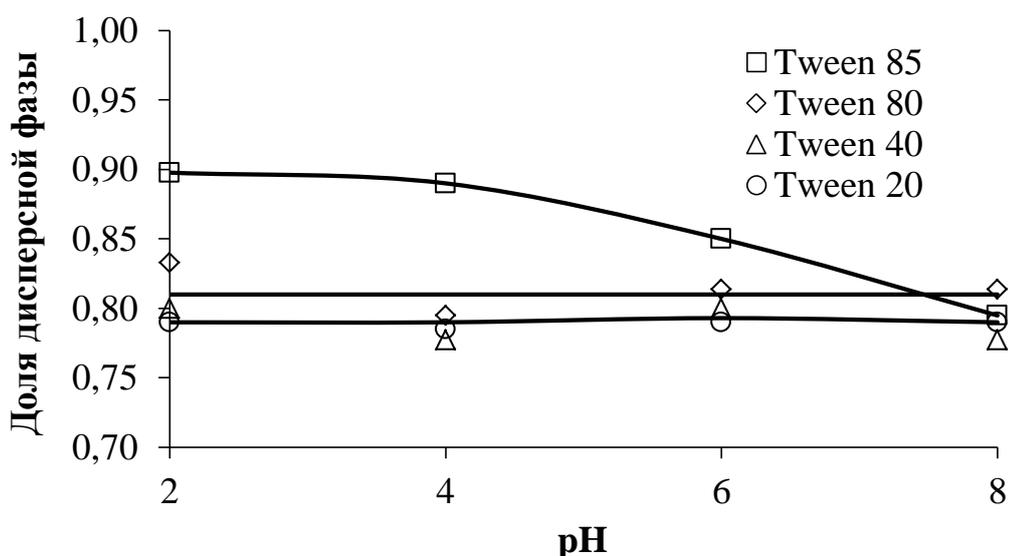


Рис. 3.12. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных Tween, от pH дисперсионной среды через 15 сут после получения. Начальная концентрация Tween 20, Tween 40, Tween 80 или Tween 85 в водной фазе - 0,01 моль/л

Из приведенных зависимостей видно, что pH дисперсионной среды практически не оказывал влияния на устойчивость эмульсий, стабилизированных Tween 20, Tween 40 и Tween 80. Концентрация дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий за 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,78-0,83. Даже в кислых средах, когда возможно протекание кислотного гидролиза молекул Tween, эмульсии не становились существенно менее устойчивыми. При использовании в качестве стабилизатора Tween 85 с ростом pH дисперсионной

среды устойчивость эмульсий к коалесценции увеличивалась. Через 15 сут после получения концентрация дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий с рН дисперсионной среды 2 составляла 0,90, при рН 8 – 0,79.

Полученные результаты по стабилизации эмульсий только ПАВ были использованы для оценки влияния этих стабилизаторов на устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ.

3.3.1.2 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL, модифицированными Tween 20, Tween 40, Tween 80 и Tween 85

Было проведено исследование стабилизации эмульсий положительно заряженными НЧ Ludox CL, модифицированными Tween. Объемная доля дисперсной фазы была равной 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. рН дисперсионной среды не регулировался и находился в диапазоне от 4,2 до 4,4. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения от концентрации ПАВ приведены на рис. 3.13.

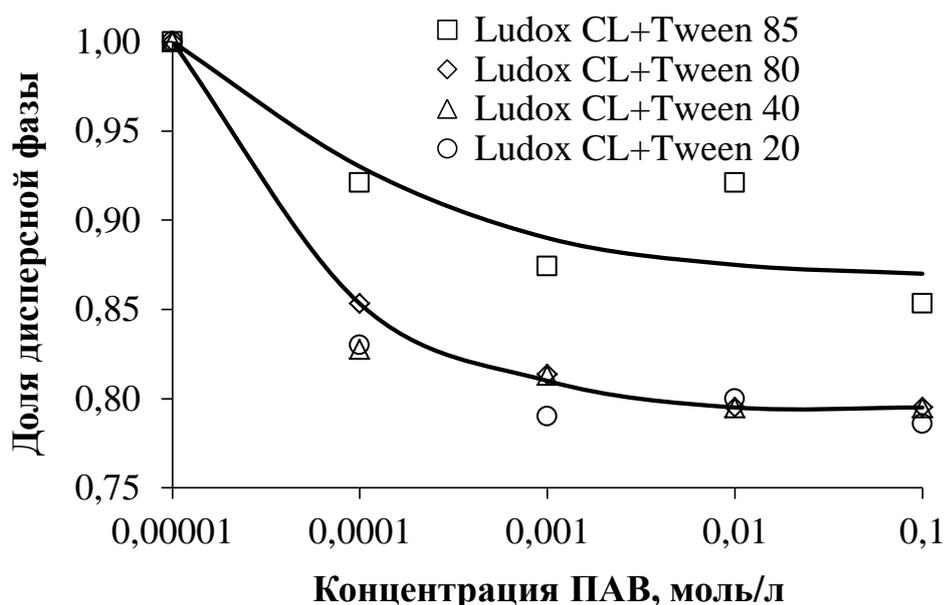


Рис. 3.13. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными Tween, от концентрации ПАВ через 15 сут после получения

Все исследованные эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными Tween, были типа "масло-в-воде". Устойчивость эмульсий с

ростом концентрации ПАВ до 0,001 моль/л возрастала, при более высоких концентрациях ПАВ - изменялась незначительно. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными Tween 20, Tween 40 и Tween 80, через 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,79-0,85. Эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными Tween 85, были менее устойчивыми, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий увеличивалась от 0,50 до 0,85-0,92 через 15 сут.

Следует отметить, что эмульсии, стабилизированные только НЧ Ludox CL с рН дисперсионной среды 4, были неустойчивы к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы практически сразу же после получения (рис. 3.9). При этом устойчивость эмульсий, стабилизированных только Tween (рис. 3.11), была такой же, как и устойчивость эмульсий с НЧ Ludox CL, модифицированными Tween (рис. 3.13). Поэтому основной вклад в стабилизацию эмульсий к коалесценции вносили молекулы Tween, а не НЧ Ludox CL.

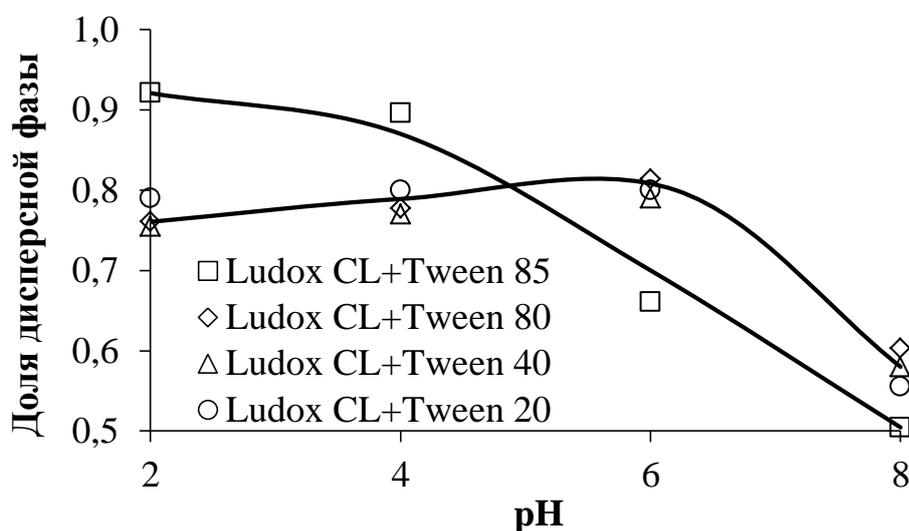


Рис. 3.14. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Ludox CL, от pH дисперсионной среды через 15 сут после получения. Концентрация Tween – 0,01 моль/л

Было исследовано влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Ludox CL. Концентрация Tween 20, Tween 40, Tween 80 или Tween 85 в водной фазе составляла 0,01 моль/л.

Зависимости доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут после получения от рН дисперсионной среды приведены на рис. 3.14.

В диапазоне рН дисперсионной среды от 2 до 6 устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL и Tween 20, Tween 40 или Tween 80, практически не изменялась. При рН 8 устойчивость таких эмульсий к обратной седиментации значительно возрастала, доля дисперсной фазы через 15 сут возрастала только до 0,56-0,58. В случае эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL и Tween 85, устойчивость эмульсий к обратной седиментации не изменялась при рН дисперсионной среды 2 и 4, при более высоких рН устойчивость эмульсий возрастала с увеличением водородного показателя дисперсионной среды. Наиболее устойчивыми были эмульсии с рН 8, доля дисперсной фазы в них через 15 сут не изменялась и составляла 0,5.

Если сравнивать полученные результаты с приведенными на рис. 3.9, то видно, что при модификации поверхности НЧ Ludox CL Tween 85 устойчивость эмульсий немного увеличивалась при рН 2 и 4. Если эмульсии, стабилизированные только НЧ, при данных значениях рН полностью расслаивались через несколько минут после получения, то при модификации Tween 85 устойчивость эмульсий возрастала. Эмульсии полностью не расслаивались, но из них отслаивалась водная фаза. Доля дисперсной фазы возрастала до ~0,9, так же как и в эмульсиях, стабилизированных только Tween 85, т.е. стабилизация эмульсий происходила преимущественно молекулами ПАВ.

При рН 6 устойчивость эмульсий, стабилизированных Ludox CL, модифицированным Tween 85, возрастала по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только НЧ или только ПАВ. Так, через 15 сут доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с НЧ Ludox CL была равной 0,73, с Tween 85 - 0,85, а с НЧ Ludox CL, модифицированными Tween 85 - 0,66.

При рН 8 эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными Tween 85, были устойчивы к обратной седиментации, также как и эмульсии, стабилизированные только НЧ. В таких эмульсиях как в присутствии Tween 85, так и в отсутствии происходило образование геля из агрегированных НЧ, который препятствовал сближению и коагуляции капель

дисперсной фазы. Доля дисперсной фазы не изменялась и через 15 сут была равной 0,5, как и в исходной эмульсии.

При модификации поверхности НЧ Ludox CL молекулами Tween 20, Tween 40 или Tween 80 устойчивость эмульсий при рН дисперсионной среды 2, 4 и 6 была такой же, как и у эмульсий, стабилизированных только ПАВ. При рН 8 устойчивость эмульсий была выше, чем при стабилизации только ПАВ, но ниже, чем при стабилизации только НЧ.

3.3.1.3 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox HS-30, модифицированными Tween 20, Tween 40, Tween 80 и Tween 85

В работе было изучено влияние модификации отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 поверхностно-активными веществами ряда Tween на устойчивость стабилизируемых ими эмульсий. Объемная доля дисперсной фазы была равна 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. рН дисперсионной среды не регулировался и находился в диапазоне от 10,0 до 10,2. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения от концентрации ПАВ приведены на рис. 3.15.

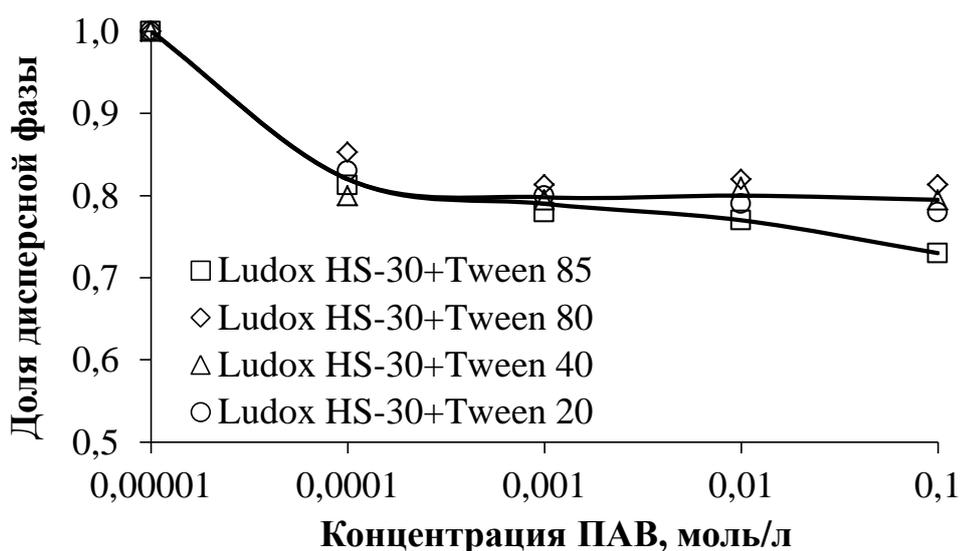


Рис. 3.15. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Ludox HS-30, от концентрации ПАВ через 15 сут после получения

Полученные эмульсии также имели тип "масло-в-воде". Устойчивость данных эмульсий к обратной седиментации с ростом концентрации ПАВ была

низкой. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными Tween 20, Tween 40 и Tween 80, через 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,79-0,85. При этом значительного различия в устойчивости эмульсий, стабилизированных индивидуальными ПАВ или НЧ Ludox HS-30 и Tween, не наблюдалось.

Устойчивость эмульсии, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными Tween 85, в области концентраций Tween 85 от 0,00001 до 0,01 не отличалась от устойчивости эмульсий, стабилизированных Ludox HS-30, модифицированными Tween 20, Tween 40 и Tween 80. При концентрации Tween 85 0,1 моль/л устойчивость эмульсий к обратной седиментации была чуть выше. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут увеличивалась до 0,73.

Влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Ludox HS-30, было изучено в диапазоне от 2 до 8. Концентрация Tween 20, Tween 40, Tween 80 или Tween 85 в водной фазе составляла 0,01 моль/л. Зависимости доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут после получения от pH дисперсионной среды приведены на рис. 3.16.

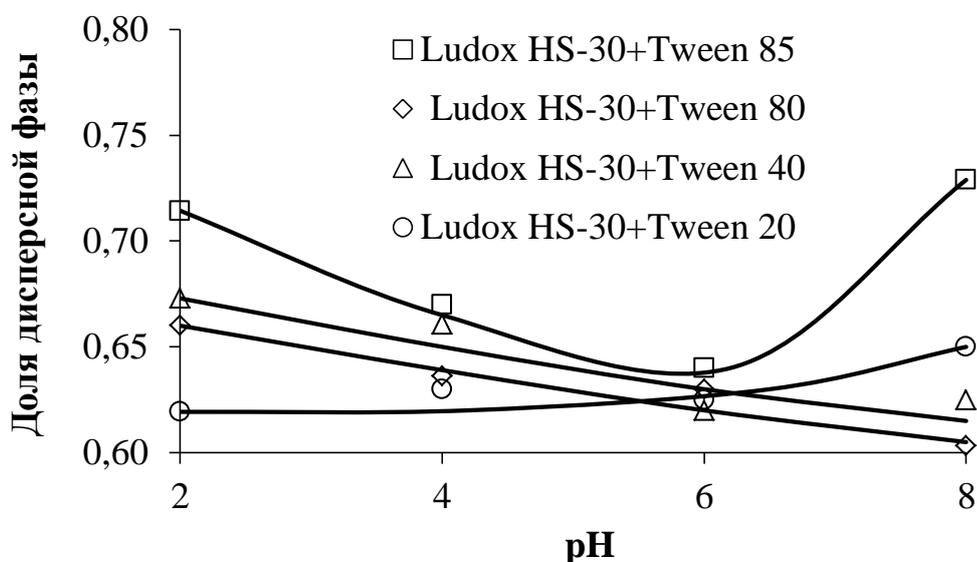


Рис. 3.16. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Ludox HS-30, от pH дисперсионной среды через 15 сут после получения. Концентрация Tween – 0,01 моль/л

В случае стабилизации эмульсий отрицательно заряженными НЧ Ludox HS-30, модифицированными Tween, наблюдалось увеличение устойчивости эмульсий по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только НЧ или только ПАВ. Наиболее сильное влияние оказывали НЧ, модифицированные Tween 80, Tween 40 и Tween 20. Доля дисперсной фазы в данных эмульсиях во всем диапазоне pH через 15 сут варьировалась от 0,60 до 0,67.

Устойчивость к обратной седиментации эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными Tween 85, увеличивалась с ростом pH от 2 до 6. При pH 8 устойчивость снижалась, и доля дисперсной в нерасслоившейся части эмульсии возрастала до 0,73.

Таким образом, при стабилизации эмульсий отрицательно заряженными НЧ Ludox HS-30, в диапазоне значений pH от 2 до 6 устойчивость эмульсий существенно возрастала по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только НЧ или только ПАВ. По-видимому, это связано с более быстрой адсорбцией НЧ или агрегатов НЧ на поверхности капель дисперсной фазы, а также с образованием гелеобразной структуры, образованной НЧ в дисперсионной среде, которая препятствовала сближению капель, агрегации и последующей коалесценции.

Эмульсии с прочным слоем адсорбированных НЧ, но не содержащие гелеобразной сетки из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox CL, модифицированными Tween 20, Tween 40 и Tween 80, при pH 2 и 4,
- Ludox HS-30, модифицированными Tween 85, при pH 2 и 8.

Концентрация ПАВ составляла 0,01 моль/л. Такие эмульсии могут быть использованы для последующего получения коллоидосом.

3.3.2 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными ПАВ ряда Span

В данном разделе приведены результаты исследования влияния модификации поверхности НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL маслорастворимыми

ПАВ Span 20 и Span 80. Данные вещества представляют собой сложные эфиры ангидросорбита и жирных кислот. Span 20, также называемый сорбитан монолаурат, имеет значение ГЛБ 8,6, Span 80 или сорбитан моноолеат – 4,3. Данные соединения используются в фармацевтике и косметике.

3.3.2.1 Стабилизация эмульсий Span 20 или Span 80

В работе было проведено изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных ПАВ ряда Span. Концентрация ПАВ в углеводородном масле варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. рН дисперсионной среды был равен 6,0. Эмульсии получали по методике, описанной в разделе 3.2.3.

Несмотря на то, что данные ПАВ являются маслорастворимыми, все полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". По видимому, это было связано с тем, что концентрации ПАВ были низкими. С течением времени из исследованных прямых эмульсий происходило отслаивание части водной фазы, соответственно, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала. Данные об устойчивости эмульсии с разной начальной концентрацией ПАВ приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Устойчивость эмульсий, стабилизированных Span 20 или Span 80

Концентрация ПАВ, моль/л	Span 20		Span 80	
	Тип эмульсии	Устойчивость	Тип эмульсии	Устойчивость
0,00001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,0001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,01	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,1	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,81	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,73

Эмульсии с концентрацией Span 20 0,00001-0,01 моль/л были неустойчивыми к коалесценции, и расслаивались на составляющие фазы в первые сутки после получения. При концентрации Span 20 0,1 моль/л эмульсии были неустойчивыми к обратной седиментации, но относительно устойчивыми к коалесценции. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения составляла 0,81.

В случае Span 80 с концентрациями в диапазоне 0,00001-0,01 моль/л эмульсии были неустойчивыми к коалесценции, и расслаивались на составляющие фазы в первые сутки после получения. Эмульсии, содержащие Span 80 с концентрацией 0,1 моль/л, были устойчивы к коалесценции, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения возрастала до 0,73.

Было проведено изучение влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных Span. Концентрация Span 20 и Span 80 в углеводородном масле составляла 0,01 моль/л. pH водной фазы регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl. Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным pH дисперсионной среды приведены в табл. 3.4.

Все эмульсии, стабилизированные Span 20 и Span 80, имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с разным pH дисперсионной среды через 15 сут приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Устойчивость эмульсий, стабилизированных Span 20, Span 80 с разным рН дисперсионной среды

рН дисперсионной среды	Span 20		Span 80	
	Тип эмульсии	Устойчивость	Тип эмульсии	Устойчивость
2	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
4	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
6	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
8	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,87	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,83

Эмульсии, стабилизированные Span 20 и Span 80 при значениях рН дисперсионной сред 2, 4 и 6 были неустойчивыми к коалесценции, и расслаивались на составляющие фазы в первые сутки после получения. При рН 8 эмульсии были устойчивыми к коалесценции, но из-за протекавшей в них обратной седиментации, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут после получения возрастала до 0,87 и 0,83, соответственно.

3.3.2.2 Изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных положительно заряженными наночастицами SiO₂, модифицированными Span 20 и Span 80

Как было показано в предыдущем разделе, эмульсии, стабилизированные Span, неустойчивы к обратной седиментации, при концентрациях ПАВ ниже 0,01 моль/л и значениях рН дисперсионной среды ниже 8. Данные эмульсии расслаивались из-за протекающей в них коалесценции. Было проведено исследование стабилизации эмульсий положительно заряженными НЧ Ludox CL, модифицированными Span. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. рН дисперсионной среды не регулировался и находился в диапазоне от 4,2 до 4,4.

Все эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными Span 20 и Span 80, имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии от концентрации ПАВ через 15 сут приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными Span 20 и Span 80 с разной концентрацией ПАВ

Концентрация ПАВ, моль/л	Span 20		Span 80	
	Тип эмульсии	Устойчивость	Тип эмульсии	Устойчивость
0,00001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,0001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,01	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,1	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,64	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,53

Эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными Span 20 и Span 80, в диапазоне концентраций ПАВ от 0,00001 до 0,01 моль/л были неустойчивы к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы в течение суток после получения. При концентрации Span 20 и Span 80 0,1 моль/л происходило образование устойчивых как к коалесценции, так и к обратной седиментации эмульсий. С течением времени из исследованных эмульсий происходило отслаивание незначительного количества углеводородного масла, соответственно, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий возрастала. В эмульсиях, стабилизированных Span 20, доля дисперсной фазы через 15 сут составляла 0,64, Span 80 – 0,53.

Полученные результаты можно объяснить совместным действием молекул ПАВ и НЧ Ludox CL. Поскольку при стабилизации эмульсий только Span 20 или Span 80, с концентрацией 0,1 моль/л, образования устойчивых к обратной

седиментации эмульсий не происходило (табл. 3.3). pH дисперсионной среды также не оказывал значительного влияния на устойчивость данных эмульсий к обратной седиментации (табл. 3.4). НЧ Ludox CL при значении pH дисперсионной среды 4 даже не стабилизируют эмульсии против коалесценции, не говоря об обратной седиментации. Поэтому, можно предположить, что увеличение устойчивости эмульсий было связано с взаимодействием молекул ПАВ с поверхностью НЧ, вследствие чего последние становились более гидрофобными.

Для изучения влияния pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL модифицированными Span, были исследованы эмульсии с объемной долей дисперсной фазы равной 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. Концентрация Span 20 и Span 80 в углеводородном масле составляла 0,01 моль/л. pH дисперсионной среды регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl. Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным pH дисперсионной среды приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными Span 20, Span 80 с разным pH дисперсионной среды

Концентрация ПАВ, моль/л	Span 20		Span 80	
	Тип эмульсии	Устойчивость	Тип эмульсии	Устойчивость
2	Прямая	Коалесценция	Обратная	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,56
4	Прямая	Коалесценция	Обратная	Коалесценция
6	Прямая	Коалесценция	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,87
8	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,54	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,54

Все эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными Span 20, имели тип "масло-в-воде". В случае НЧ Ludox CL, модифицированных Span 80, образование эмульсий "масло-в-воде" происходило только при значениях pH дисперсионной среды 6 и 8.

При использовании для стабилизации положительно заряженных НЧ Ludox CL, модифицированных Span 20, с pH дисперсионной среды 8, эмульсии получались менее устойчивыми к обратной седиментации, чем эмульсии, стабилизированные только НЧ. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения возрастала до 0,54.

При стабилизации эмульсий положительно заряженными НЧ Ludox CL, модифицированными Span 80, образование устойчивых к коалесценции эмульсий типа "масло-в-воде" происходило при значениях pH дисперсионной среды 6 и 8. Данные эмульсии были менее устойчивыми к обратной седиментации, чем эмульсии, стабилизированные только НЧ. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут после получения возрастала до 0,87 и 0,54, соответственно.

Устойчивые к седиментации обратные эмульсии образовывались при pH дисперсионной среды равном 2. Стоит отметить, что при данном значении pH ни НЧ, ни Span 80 по отдельности не стабилизировали эмульсии. Однако данные эмульсии имели тип "вода-в-масле". Неустойчивость эмульсии при pH 4 можно объяснить тем, что при значениях pH выше 5 происходило образование прямых эмульсий.

3.3.2.3 Изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных отрицательно заряженными наночастицами SiO₂, модифицированными Span 20 и Span 80

Было проведено исследование стабилизации эмульсий отрицательно заряженными НЧ Ludox HS-30, модифицированными Span. Объемное соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды в эмульсиях было равно 1. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. pH дисперсионной среды находился в диапазоне от 9,4 до 9,6. Значения доли

дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с разной концентрацией ПАВ через 15 сут приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными Span 20 и Span 80 с разной концентрацией ПАВ

Концентрация ПАВ, моль/л	Span 20		Span 80	
	Тип эмульсии	Устойчивость	Тип эмульсии	Устойчивость
0,00001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,0001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,78
0,01	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,87	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,53
0,1	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,67	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,50

В случае стабилизации отрицательно заряженными НЧ Ludox HS-30, модифицированными Span 20, эмульсии с концентрацией ПАВ ниже 0,01 моль/л были неустойчивыми и в течение суток после получения расслаивались. Увеличение концентрации Span 20 выше 0,01 моль/л, в исследованном диапазоне концентраций, сопровождалось ростом устойчивости эмульсий к обратной седиментации. При использовании Span 80 в диапазоне концентраций от 0,00001 до 0,0001 моль/л образования устойчивых к коалесценции эмульсий не происходило. С увеличением концентрации ПАВ выше 0,0001 моль/л

устойчивость данных эмульсий к обратной седиментации возрастала. Все эмульсии имели тип "масло-в-воде". Стоит отметить, что эмульсии стабилизированные только НЧ Ludox HS-30 при значениях pH дисперсионной среды выше 4 были неустойчивы к коалесценции.

Было проведено изучение влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30 модифицированными Span. Концентрация Span 20 и Span 80 в фазе масло составляла 0,01 моль/л. pH регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl. Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным pH дисперсионной среды приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными Span 20, Span 80 с разным pH дисперсионной среды

pH дисперсионной среды	Span 20	Тип эмульсий	Span 80	Тип эмульсий
2	Коалесценция	Прямая	Коалесценция	Обратная
4	Коалесценция	Прямая	Коалесценция	Обратная
6	Коалесценция	Прямая	Коалесценция	Прямая
8	Коалесценция	Прямая	Коалесценция	Прямая

В случае стабилизации отрицательно заряженными НЧ Ludox HS-30, модифицированными Span 20 и Span 80, образования устойчивых к коалесценции эмульсий не происходило во всем исследованном диапазоне pH. Даже индивидуальные НЧ Ludox HS-30 являются более эффективными стабилизаторами чем, НЧ модифицированные Span 20 и Span 80.

Прямые эмульсии с прочным слоем адсорбированных НЧ, но не содержащие гелеобразной сетки из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox HS-30, модифицированными Span 80, pH не регулировался.

Концентрация ПАВ - 0,001 моль/л. Такие эмульсии могут быть использованы для последующего получения коллоидосом.

Прямые эмульсии с гелеобразной сеткой из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox CL, модифицированными Span 20 или Span 80, рН не регулировался. Концентрация ПАВ - 0,1 моль/л.
- Ludox CL, модифицированными Span 20 или Span 80, при рН 8. Концентрация ПАВ - 0,01 моль/л.
- Ludox HS-30, модифицированными Span 80, рН не регулировался. Концентрация ПАВ от 0,01 до 0,1 моль/л.
- Ludox CL, модифицированными Span 80, при рН 2. Концентрация ПАВ - 0,01 моль/л.

Такие эмульсии могут быть использованы в качестве антацидов применяемых для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта. Также они могут найти применение в пищевой промышленности.

3.4 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными цвиттер-ионным ПАВ – лецитином

В данном разделе исследовалось влияние модификации поверхности НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL L- α -фосфатидилхолином. Данное соединение классифицируется, как цвиттер-ионное, поскольку имеет в своей структуре части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды. При этом молекула в целом является электронейтральной.

L- α -фосфатидилхолин или лецитин входит в состав клеточных мембран. Находит широкое применение в пищевой промышленности используется в жировых красках и их растворителях, виниловых покрытиях и косметике. L- α -фосфатидилхолин имеет значение ГЛБ 7 [157].

3.4.1 Эмульсии, стабилизированные лецитином. Влияние концентрации лецитина

Было проведено исследование стабилизации эмульсий лецитином. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. рН дисперсионной среды в эмульсиях, стабилизированных лецитином, был равен 6,8.

Эмульсии, стабилизированные лецитином, имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с разной концентрации ПАВ через 15 сут приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Устойчивость эмульсий, стабилизированных лецитином, в зависимости от концентрации ПАВ

Концентрация ПАВ, моль/л	Тип эмульсии	Эмульсии, стабилизированные лецитином
0,00001	Прямая	Коалесценция
0,0001	Прямая	Коалесценция
0,001	Прямая	Коалесценция
0,01	Прямая	Коалесценция
0,1	Прямая	Доля дисперсной фазы через 3 сут - 0,78, через 15 сут – коалесценция

Образования устойчивых к коалесценции прямых эмульсий, стабилизированных L- α -фосфатидилхолином, в исследованном диапазоне концентраций 0,00001 - 0,1 моль/л не происходило. Молекулы ПАВ в данном случае имели отрицательный заряд [158]. Наиболее устойчивыми к коалесценции были эмульсии с концентрацией цвиттер-ионного ПАВ 0,1 моль/л, доля дисперсной фазы в них за 3 сут увеличивалось до 0,78, после чего такие эмульсии полностью расслаивались в течение 15 сут.

3.4.2 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином. Влияние концентрации лецитина

Было проведено исследование стабилизации эмульсий НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. В эмульсиях, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином, - 4,6 и 9,1, соответственно.

Все эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox HS-30, модифицированными лецитином, имели тип "масло-в-воде". В случае НЧ Ludox CL, модифицированных лецитином, в диапазоне концентраций цвиттер-ионного ПАВ от 0,00001 до 0,01 моль/л также происходило образование эмульсий "масло-в-воде", а при концентрации 0,1 моль/л "вода-в-масле". Значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с разной концентрации ПАВ через 15 сут приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином, в зависимости от концентрации ПАВ

Концентрация ПАВ, моль/л	Тип эмульсии	Эмульсии, стабилизированные Ludox CL и лецитином	Тип эмульсии	Эмульсии, стабилизированные Ludox HS-30 и лецитином
0,00001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,0001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,001	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,01	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
0,1	Обратная	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,50	Прямая	Доля дисперсной фазы через 3 сут - 0,52, через 15 сут - коалесценция

В присутствии НЧ Ludox CL, модифицированных лецитином с концентрацией от 0,00001 до 0,01 моль/л, эмульсии были неустойчивы к коалесценции и расслаивались в первые сутки после получения на составляющие фазы. Заряд НЧ в данном случае был положительным (рис. 3.6), а молекул ПАВ отрицательным [158]. Поэтому молекулы L- α -фосфатидилхолина должны были адсорбироваться на поверхности НЧ Ludox CL за счет электростатического взаимодействия. Однако, концентрация ПАВ была недостаточной, чтобы в достаточной степени изменить краевой угол смачивания НЧ, который, по видимому, был близок к 90° и образования устойчивых к коалесценции прямых эмульсий не происходило.

НЧ Ludox HS-30, наоборот имели отрицательный заряд (рис. 3.5) и взаимодействовать с молекулами ПАВ электростатически не могли. Поэтому эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox HS-30, модифицированными лецитином с концентрацией от 0,00001 до 0,01 моль/л, были неустойчивы к коалесценции и расслаивались в первые сутки после получения на составляющие фазы. Несмотря на это, с ростом концентрации L- α -фосфатидилхолина до 0,1 моль/л устойчивость эмульсий к коалесценции увеличивалась, отслаивания дисперсионной среды в таких эмульсиях в течение первых 3 сут после получения не наблюдалось. Но через 15 сут они расслаивались, из-за протекавшей в них коалесценции.

При стабилизации эмульсий НЧ Ludox CL, модифицированных лецитином с концентрацией 0,1 моль/л, краевой угол смачивания НЧ изменялся в большей степени и принимал значения свыше 90°. Поэтому применение таких НЧ в качестве стабилизаторов сопровождалось образованием обратных эмульсий, устойчивых не только к коалесценции, но и к обратной седиментации. Отслаивания дисперсионной среды в них за 15 сут не происходило.

3.4.3 Эмульсии, стабилизированные лецитином. Влияние рН дисперсионной среды

Было проведено изучение влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных лецитином. Концентрация L- α -фосфатидилхолина в водной фазе составляла 0,01 моль/л. рН регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl. Все полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным рН дисперсионной среды приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11. Устойчивость эмульсий, стабилизированных лецитином, в зависимости от рН дисперсионной среды.

рН дисперсионной среды	Тип эмульсии	Эмульсии, стабилизированные лецитином
2	Прямая	Коалесценция
4	Прямая	Коалесценция
6	Прямая	Коалесценция
8	Прямая	Коалесценция

При изменении рН дисперсионной среды молекулы L- α -фосфатидилхолина, являющиеся амфолитами, изменяют свой заряд. Из литературных данных известно, что молекулы L- α -фосфатидилхолина имеют положительный заряд до значений рН дисперсионной среды 3,0 - 3,5 [158] поскольку принимают на себя протоны. При более высоких значениях рН молекулы лецитина наоборот высвобождают ионы водорода, приобретая отрицательный заряд. Однако, как видно из приведенных данных, рН дисперсионной среды не оказывал существенного влияния на устойчивость эмульсий, стабилизированных только L- α -фосфатидилхолином. Все полученные эмульсии были неустойчивыми и расслаивались.

3.4.4 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином. Влияние pH дисперсионной среды

Было проведено изучение влияния pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы.

Все полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным pH дисперсионной среды приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными лецитином в зависимости от pH дисперсионной среды.

рН дисперсионной среды	Тип эмульсии	Эмульсии, стабилизированные Ludox CL и лецитином	Тип эмульсии	Эмульсии, стабилизированные Ludox HS-30 и лецитином
2	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
4	Прямая	Коалесценция	Прямая	Коалесценция
6	Прямая	Доля дисперсной фазы через 5 сут - 0,81, через 15 сут – коалесценция	Прямая	Коалесценция
8	Прямая	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,58	Прямая	Коалесценция

Образование устойчивых к коалесценции эмульсий в случае стабилизации НЧ Ludox CL, модифицированными лецитином, происходило при рН дисперсионной среды равном 8. Заряд НЧ и молекул ПАВ был противоположным. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части данных эмульсии через 15 сут после получения возрастала до 0,58, в отличие от эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox CL, в которых отслоения дисперсионной среды не происходило (рис. 3.9). Стабилизация эмульсий осуществлялась за счет образования гелеобразной структуры из НЧ в дисперсионной среде.

Из всех эмульсий, описанных в данном разделе, устойчивыми были только эмульсии, стабилизированные Ludox CL, модифицированным L- α -фосфатидилхолином при концентрации цвиттер-ионного ПАВ 0,01 моль/л и рН 8. Такие эмульсии были устойчивыми к коалесценции и обратной седиментации, так как содержали гелеобразную сетку из агрегированных НЧ в дисперсионной среде. Данные эмульсии могут быть использованы в пищевой промышленности.

3.5 Стабилизация эмульсий катионным ПАВ и наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом

Одним из детергентов, применяемым в медицинских, косметических и фармацевтических исследованиях [159] является катионный ПАВ цетилтриметиламмоний бромид. ЦТАБ проявляет бактерицидные свойства, при щелочных значениях рН он активен против грамположительных и грамотрицательных бактерий. В биохимических исследованиях ЦТАБ используется для увеличения клеточной проницаемости для субстратов при изучении ферментов. ЦТАБ может быть использован в лакокрасочных материалах с антисептическими свойствами, применяемыми в строительстве для защиты материалов из дерева от сапрофотической микрофлоры. ЦТАБ имеет значение ГЛБ 10.

3.5.1 Стабилизация эмульсий ЦТАБ

В работе было проведено изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных катионным ПАВ. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. pH дисперсионной среды находился в диапазоне 5,9 - 6,3.

Все полученные эмульсии были типа "масло-в-воде". С течением времени из исследованных эмульсий происходило отслаивание водной фазы, соответственно, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии от концентрации ПАВ через 15 сут приведены на рис. 3.17.

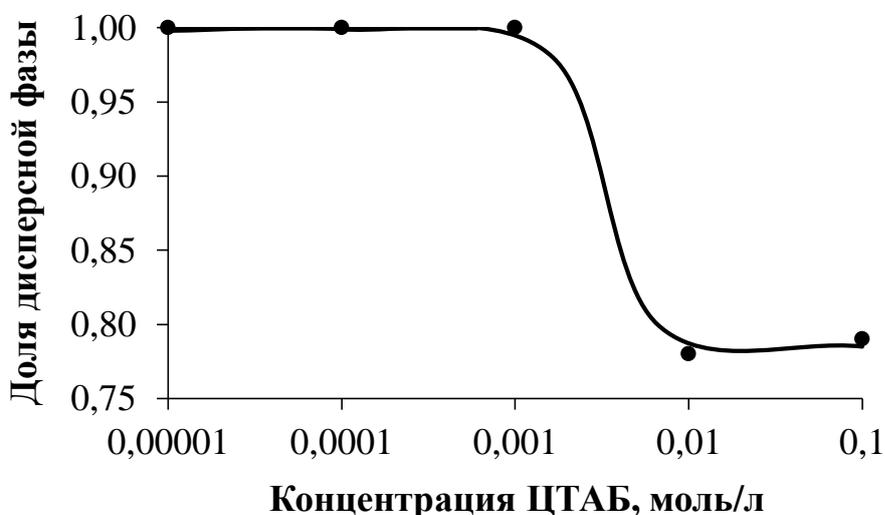


Рис. 3.17. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных ЦТАБ, от начальной концентрации ПАВ через 15 сут после получения. pH дисперсионной среды – 5,9-6,3

Эмульсии с концентрацией ПАВ в диапазоне от 0,00001 до 0,001 моль/л, были неустойчивыми к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы в первые минуты после получения. В эмульсиях с более высокой концентрацией ПАВ происходило постепенное отслаивание водной фазы, которое практически прекращалось через 15 сут. Из приведенной на рис. 3.17 зависимости видно, что с увеличением концентрации ПАВ устойчивость эмульсий к коалесценции

возрастала. В эмульсиях, стабилизированных ЦТАБ, с концентрацией ПАВ 0,01 и 0,1 моль/л доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут составляла $0,78 \pm 0,02$, соответственно.

Было проведено изучение влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных катионным ПАВ. Концентрация ЦТАБ в водной фазе составляла 0,01 моль/л. рН регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl.

Все полученные эмульсии были типа "масло-в-воде". Зависимость доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут от рН дисперсионной среды приведены на рис. 3.18.

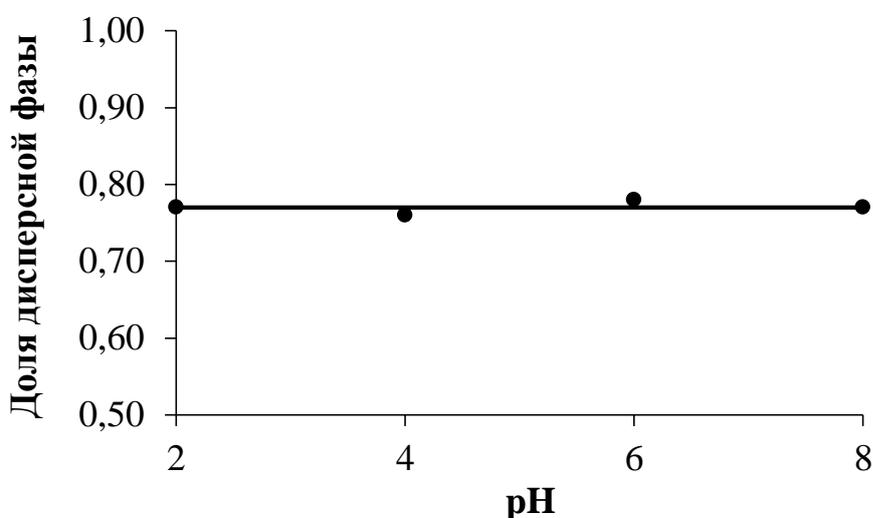


Рис. 3.18. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных ЦТАБ, от рН дисперсионной среды через 15 сут после получения. Начальная концентрация ПАВ в водной фазе - 0,01 моль/л

Эмульсии во всем исследованном диапазоне рН были устойчивы к коалесценции. Из приведенной зависимости видно, что рН дисперсионной среды практически не оказывал влияния на устойчивость эмульсий к обратной седиментации. Все эмульсии были неустойчивы к обратной седиментации. С течением времени часть водной фазы отслаивалась из эмульсий, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут увеличивалась до $0,78 \pm 0,02$.

3.5.2 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL, модифицированными ЦТАБ

Как было показано в предыдущем разделе, эмульсии, стабилизированные ЦТАБ, подвержены обратной седиментации. Было проведено исследование стабилизации эмульсий положительно заряженными НЧ Ludox CL, модифицированными ЦТАБ. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. pH дисперсионной среды находился в диапазоне от 3,6 до 4,1.

Все полученные эмульсии были типа "масло-в-воде". Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут от концентрации ПАВ приведена на рис. 3.19.

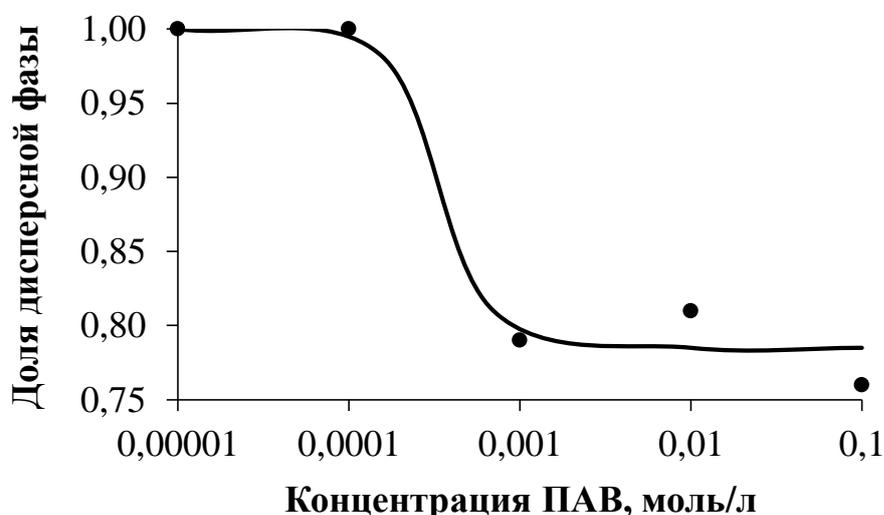


Рис. 3.19. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными ЦТАБ, от концентрации ПАВ через 15 сут после получения

Образования устойчивых к коалесценции эмульсий в диапазоне концентраций от 0,00001 до 0,0001 не происходило, поскольку и НЧ Ludox CL и диссоциированные молекулы ЦТАБ имели положительный заряд, соответственно электростатическое взаимодействие между ними не происходило. При

концентрациях ЦТАБ 0,001 моль/л происходило образование устойчивых к коалесценции эмульсий. С течением времени в данных эмульсиях происходило отслаивание части водной фазы. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут увеличивалась от 0,50 до $0,79 \pm 0,02$. Следует отметить, что при стабилизации только ЦТАБ с такой концентрацией эмульсии были неустойчивыми к коалесценции (рис. 3.17). При концентрациях ЦТАБ 0,01 моль/л и выше эмульсии были устойчивыми к коалесценции также, как и при стабилизации только ЦТАБ.

При стабилизации только НЧ Ludox CL при рН дисперсионной среды равном 4 образования устойчивых эмульсий не происходило (рис. 3.9).

Влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными ЦТАБ, было изучено в диапазоне от 2 до 8. Концентрация ЦТАБ в водной фазе составляла 0,01 моль/л. Зависимость доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут от рН дисперсионной среды приведена на рис. 3.20.

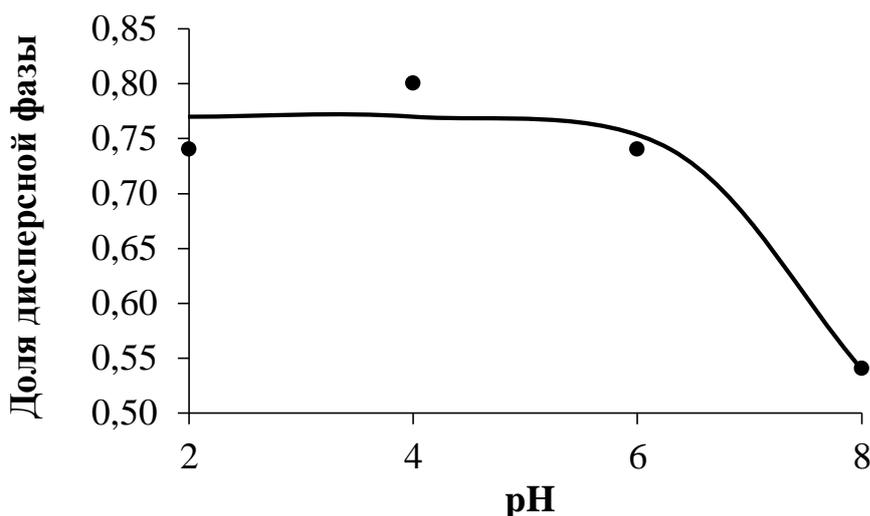


Рис. 3.20. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными ЦТАБ, от рН дисперсионной среды через 15 сут после получения. Концентрация ПАВ – 0,01 моль/л

Во всем исследованном диапазоне pH эмульсии были устойчивы к коалесценции. При значениях pH 2, 4 и 6 эмульсии были неустойчивы к обратной седиментации, доля дисперсной фазы в таких эмульсиях через 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,74-0,80. С ростом pH дисперсионной среды до 8 устойчивость эмульсий к обратной седиментации значительно возрастала, доля дисперсной фазы в таких эмульсиях через 15 сут составляла 0,54. Эмульсии, стабилизированные только НЧ Ludox CL, были неустойчивыми и расслаивались при pH 2 и 4, устойчивыми к коалесценции при pH 6, устойчивыми к обратной седиментации и коалесценции при pH 8 (рис. 3.9). В случае стабилизации НЧ Ludox CL, модифицированными ЦТАБ, при pH 2 и 4 эмульсии были устойчивыми к коалесценции. При pH 6 и 8 устойчивость эмульсий была практически такой же, как при стабилизации только НЧ.

Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными ЦТАБ, в диапазоне pH от 2 до 4 практически не отличалась от устойчивости эмульсий, стабилизированных только ЦТАБ (рис. 3.18). При более высоких значениях pH эмульсии были более устойчивыми. Можно предположить, что при значениях pH дисперсионной среды 2 и 4 основной вклад в стабилизацию эмульсий вносили молекулы ПАВ, при pH 6 и 8 эмульсии стабилизировались преимущественно НЧ, модифицированными ЦТАБ.

3.5.3 Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox HS-30, модифицированными ЦТАБ

В работе было изучено влияние модификации отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 катионным ПАВ на устойчивость стабилизируемых ими эмульсий. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. pH дисперсионной среды находился в диапазоне от 9,4 до 9,8.

Полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут от концентрации ПАВ приведены на рис. 3.21.

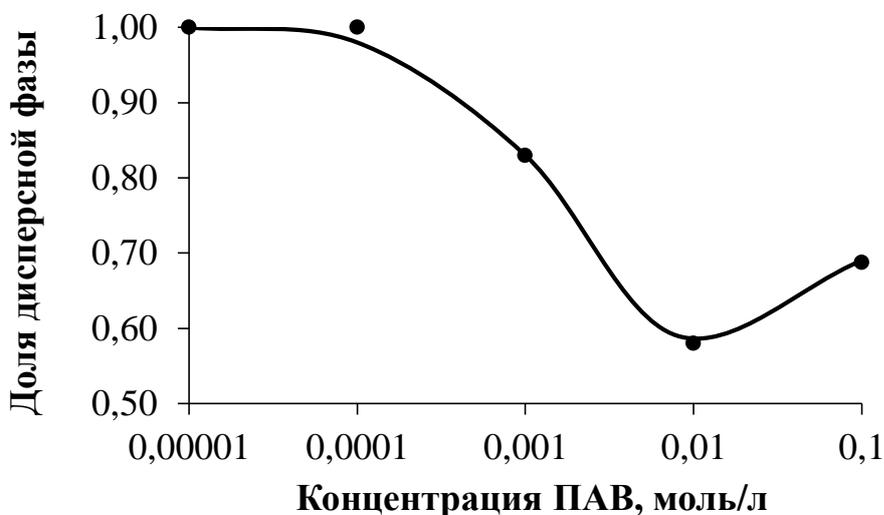


Рис. 3.21. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными ЦТАБ, от концентрации ПАВ через 15 сут после получения

Эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox HS-30, модифицированными ЦТАБ, были неустойчивы к коалесценции в диапазоне концентраций ПАВ от 0,00001 до 0,0001 моль/л. Неустойчивость эмульсий можно объяснить недостаточной для изменения краевого угла смачивания гидрофильных НЧ концентрацией ПАВ. В данном случае НЧ и молекулы ПАВ имели противоположный заряд и взаимодействовали друг с другом за счет электростатических сил. Дальнейшее увеличение концентрации ЦТАБ приводило к росту гидрофобности НЧ и образованию устойчивых к коалесценции эмульсий. Наиболее устойчивые к обратной седиментации эмульсии образовывались при концентрации ПАВ 0,01 моль/л доля дисперсной фазы в них за 15 сут увеличивалась до 0,58. Такая устойчивость была связана с образованием гелеобразной сетки из агрегированных НЧ. Далее с ростом концентрации ЦТАБ

наблюдалось некоторое снижение седиментационной устойчивости эмульсий, из-за образования второго слоя молекул ПАВ и перезарядки поверхности частиц.

Влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ Ludox HS-30, было изучено в диапазоне от 2 до 8. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы.

Полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". Зависимость доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут от pH дисперсионной среды приведена на рис. 3.22.

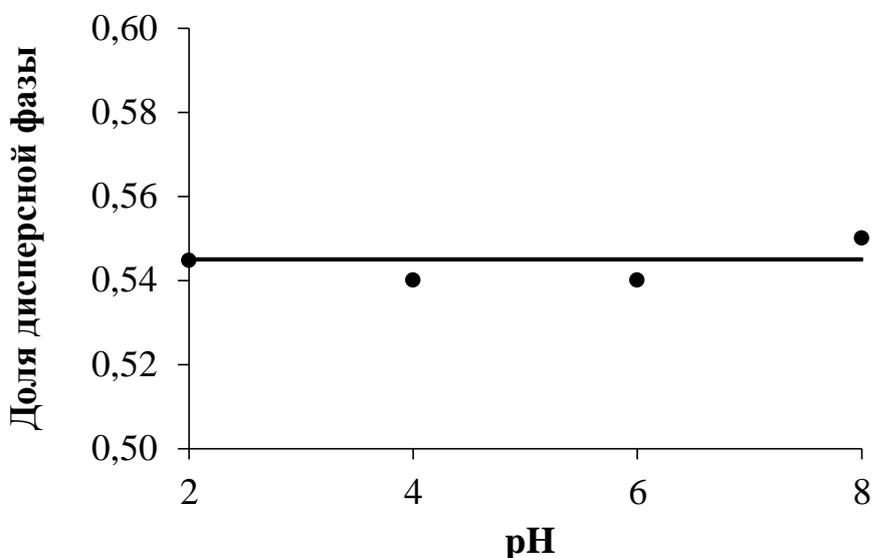


Рис. 3.22. Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными ЦТАБ, от pH дисперсионной среды через 15 сут после получения. Концентрация ПАВ – 0,01 моль/л

Из приведенной на рис. 3.22 зависимости видно, что все исследованные эмульсии были устойчивы к обратной седицтации и коалесценции, независимо от pH дисперсионной среды. Во всем диапазоне pH через 15 сут доля дисперсной фазы увеличивалась от 0,50 до 0,54±0,2.

Если сравнить полученные результаты с устойчивостью эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox HS-30 (рис. 3.10), то можно заметить, что эмульсии, стабилизированные только НЧ Ludox HS-30, были значительно менее устойчивыми. При значениях pH дисперсионной среды 4, 6 и 8 в них протекала коалесценция. При pH 2 эмульсии, стабилизированные только НЧ, были неустойчивыми к обратной седиментации, но устойчивыми к коалесценции. Эмульсии, стабилизированные только молекулами ЦТАБ во всем исследованном диапазоне pH были устойчивы к коалесценции, но неустойчивы к обратной седиментации (рис. 3.18). Эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox HS-30, модифицированными ЦТАБ, были устойчивы как к обратной седиментации, так и коалесценции из-за образования пространственной сетки из агрегированных НЧ.

Таким образом, при модификации НЧ ЦТАБ эмульсии с прочным слоем адсорбированных НЧ, но не содержащие гелеобразной сетки из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации Ludox CL при pH 2, 4 и 6. Концентрация ПАВ составляла 0,01 моль/л. Такие эмульсии могут быть использованы для получения коллоидосом.

3.6 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными анионогенными ПАВ

3.6.1 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными олеиновой кислотой

Олеиновая кислота относится к группе омега-9 ненасыщенных жирных кислот. Данное соединение нерастворимо в воде. Содержится во многих животных жирах: говяжьем жире, свином, тресковом, а также во многих растительных маслах, таких как миндальное, оливковое, подсолнечное, пальмовое и многих других. В данном разделе исследовалось влияние модификации поверхности НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL олеиновой кислотой. Олеиновая кислота имеет значение ГЛБ 1.

3.6.1.1 Эмульсии, стабилизированные олеиновой кислотой и наночастицами, модифицированными олеиновой кислотой. Влияние концентрации олеиновой кислоты.

Было проведено исследование стабилизации эмульсий олеиновой кислотой, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой. Концентрация ПАВ в углеводородном масле варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. pH дисперсионной среды в эмульсиях, стабилизированных олеиновой кислотой, был равен 6. В эмульсиях, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой, - 4,2 и 9,6, соответственно.

Все эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой, имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с разной концентрации ПАВ через 15 сут приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13. Устойчивость эмульсий, стабилизированных олеиновой кислотой, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой. Влияние концентрации ПАВ.

Концентрация ПАВ, моль/л	Эмульсии, стабилизированные олеиновой кислотой	Эмульсии, стабилизированные Ludox CL и олеиновой кислотой	Эмульсии, стабилизированные Ludox HS-30 и олеиновой кислотой
0,00001	Коалесценция	Коалесценция	Коалесценция
0,0001	Коалесценция	Коалесценция	Коалесценция
0,001	Коалесценция	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,80
0,01	Коалесценция	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,81
0,1	Коалесценция	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,80

Из приведенных в табл. 3.13 данных видно, что эмульсии, стабилизированные только олеиновой кислотой, были неустойчивы к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы сразу после получения. Эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными олеиновой кислотой, также были неустойчивы к коалесценции.

Образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило при использовании в качестве стабилизатора НЧ Ludox HS-30, модифицированных олеиновой кислотой с концентрацией от 0,001 до 0,1 моль/л. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части данных эмульсий через 15 сут после получения возрастала до 0,80-0,81. Поскольку НЧ Ludox HS-30 не стабилизировали эмульсии против коалесценции при значениях pH дисперсионной среды выше 2 (рис. 3.10). Поэтому, можно сделать вывод, что при стабилизации эмульсий НЧ Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой, происходит изменение краевого угла смачивания НЧ, соответственно они становятся более гидрофобными. Такие эмульсии могут быть использованы для получения коллоидосом.

3.6.1.2 Эмульсии, стабилизированные олеиновой кислотой и наночастицами, модифицированными олеиновой кислотой. Влияние pH дисперсионной среды

Было проведено изучение влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных олеиновой кислотой, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой. Концентрация олеиновой кислоты в углеводородном масле составляла 0,01 моль/л. pH регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl.

Все полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным pH дисперсионной среды приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14. Устойчивость эмульсий, стабилизированных олеиновой кислотой, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой. Влияние рН дисперсионной среды.

рН дисперсионной среды	Эмульсии, стабилизированные олеиновой кислотой	Эмульсии, стабилизированные Ludox CL и олеиновой кислотой	Эмульсии, стабилизированные Ludox HS-30 и олеиновой кислотой
2	Коалесценция	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,77
4	Коалесценция	Коалесценция	Коалесценция
6	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,78	Коалесценция
8	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,50	Доля дисперсной фазы через 4 сут - 0,81, через 15 сут - коалесценция
10	-	-	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,64

В случае стабилизации эмульсий только олеиновой кислотой образования устойчивых эмульсий не происходило во всем исследованном диапазоне рН. Данные эмульсии расслаивались на составляющие фазы сразу после получения. Эмульсии, стабилизированные НЧ Ludox CL, модифицированными олеиновой кислотой, были устойчивы при значениях рН дисперсионной среды 6 и 8. Эмульсии с водородным показателем равным 6 были неустойчивы к обратной седиментации, но устойчивы к коалесценции. Доля дисперсной фазы в

нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут после получения возрастала до 0,78. Эмульсии с водородным показателем равным 8 были устойчивы к обратной седиментации, отслаивания дисперсионной среды не происходило в течение 15 сут. Полученные результаты подобны результатам по устойчивости эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox CL (рис. 3.9).

При использовании в качестве стабилизаторов эмульсий НЧ Ludox HS-30, модифицированных олеиновой кислотой, устойчивыми к коалесценции были эмульсии с рН дисперсионной среды 2 и 10. В случае рН 2 устойчивость эмульсий была точно такой же, как и при стабилизации только НЧ Ludox HS-30 (рис. 3.10). Устойчивость эмульсий к коалесценции с рН дисперсионной среды равным 10, могла быть связана с диссоциацией карбоксильных групп олеиновой кислоты, которая протекает при рН близком к 9 [160,161].

Эмульсии с прочным слоем адсорбированных НЧ, но не содержащие гелеобразной сетки из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой, при рН 2.

Концентрация ПАВ - 0,01 моль/л. Такие эмульсии могут быть использованы для получения коллоидосом.

Эмульсии с гелеобразной сеткой из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox HS-30, модифицированными олеиновой кислотой, при рН 10.

Концентрация ПАВ - 0,01 моль/л. Такие эмульсии могут быть использованы в качестве антацидов применяемых для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта.

3.6.2 Стабилизация эмульсий наночастицами Ludox HS-30 и Ludox CL, модифицированными олеатом натрия

В данном разделе исследовалось влияние модификации поверхности НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL водорастворимым ПАВ олеатом натрия. Данное соединение представляет собой натриевую соль олеиновой кислоты. Олеат натрия в отличие от олеиновой кислоты является анионным ПАВ и имеет значение ГЛБ 18. Данное соединение находит применение в косметике. Олеат натрия входит в состав средств по уходу за кожей и волосами используется при изготовлении мыла и моющих средств. Также олеат натрия применяют для стабилизации липидных эмульсий применяемых при так называемом «липидном спасении» в качестве антидота при интоксикации местными анестетиками [162,163].

3.6.2.1 Эмульсии, стабилизированные олеатом натрия и наночастицами, модифицированными олеатом натрия. Влияние концентрации олеата натрия

Было проведено исследование стабилизации эмульсий олеатом натрия, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия. Концентрация ПАВ в водной фазе варьировалась от 0,00001 до 0,1 моль/л. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы водной фазы. pH дисперсионной среды в эмульсиях, стабилизированных олеатом натрия, был равен 6. В эмульсиях, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия, 4,2 и 9,6, соответственно.

Все эмульсии, стабилизированные олеатом натрия, НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия, имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии с разной концентрации ПАВ через 15 сут приведены в табл. 3.15.

Таблица 3.15. Устойчивость эмульсий, стабилизированных олеатом натрия, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия. Влияние концентрации ПАВ.

Концентрация ПАВ, моль/л	Эмульсии, стабилизированные олеатом натрия	Эмульсии, стабилизированные Ludox CL и олеатом натрия	Эмульсии, стабилизированные Ludox HS-30 и олеатом натрия
0,00001	Коалесценция	Коалесценция	Коалесценция
0,0001	Коалесценция	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 3 сут - 0,87, через 15 сут - коалесценция
0,001	Доля дисперсной фазы через 3 сут - 0,76, через 15 сут - коалесценция	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,78
0,01	Доля дисперсной фазы через 5 сут - 0,74, через 15 сут - коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,62	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,74
0,1	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,78	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,59	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,79

Образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило при концентрации олеата натрия 0,1 моль/л. Концентрация дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий за 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,78.

В случае стабилизации эмульсий НЧ Ludox CL, модифицированными олеатом натрия, образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило при концентрации ПАВ от 0,01 до 0,1 моль/л. В случае стабилизации эмульсий

НЧ Ludox CL (рис. 3.8) с рН дисперсионной среды 4 образования устойчивых эмульсий не происходило. Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными олеатом натрия, с концентрацией 0,01 и 0,1 моль/л, была значительно выше, чем стабилизированных только олеатом натрия. Поэтому можно сделать вывод, что происходило электростатическое взаимодействие положительно заряженных НЧ и отрицательно заряженных молекул ПАВ [164], в результате которого краевой угол смачивания НЧ увеличивался, и они становились более гидрофобными. Эмульсии с концентрацией олеата натрия 0,01 и 0,1 моль/л были устойчивы не только к коалесценции, но и к обратной седиментации. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут увеличивалась от 0,50 до 0,62 и 0,59 соответственно.

Устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия, практически не отличалась от устойчивости эмульсий, стабилизированных только олеатом натрия. Следовательно, в данном случае стабилизация эмульсий происходила только благодаря адсорбции свободных молекул олеата натрия на поверхности капель дисперсной фазы. НЧ, модифицированные олеатом натрия, имели высокую гидрофобность и не адсорбировались на межфазной границе. Немодифицированные НЧ Ludox HS-30 также не стабилизировали эмульсии при значениях рН дисперсионной среды выше 4 (рис. 3.10).

3.6.2.2 Эмульсии, стабилизированные олеатом натрия и наночастицами, модифицированными олеатом натрия. Влияние рН дисперсионной среды

Было изучено влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных олеатом натрия, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия. Концентрация олеата натрия в водной фазе составляла 0,01 моль/л. рН регулировался в диапазоне от 2 до 8 введением водных растворов NaOH и HCl.

Все полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". Значения доли дисперсной фазы в эмульсиях через 15 сут с разным рН дисперсионной среды приведены в табл. 3.16.

Таблица 3.16. Устойчивость эмульсий, стабилизированных олеатом натрия, а также НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия. Влияние рН дисперсионной среды.

рН дисперсионной среды	Эмульсии, стабилизированные олеатом натрия	Эмульсии, стабилизированные Ludox CL и олеатом натрия	Эмульсии, стабилизированные Ludox HS-30 и олеатом натрия
2	Коалесценция	Коалесценция	Коалесценция
4	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 5 сут - 0,83, через 15 сут - коалесценция	Коалесценция
6	Коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,70	Доля дисперсной фазы через 5 сут - 0,85, через 15 сут - коалесценция
8	Доля дисперсной фазы через 3 сут - 0,74, через 15 сут - коалесценция	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,53	Доля дисперсной фазы через 15 сут - 0,79

Устойчивость эмульсий, стабилизированных только олеатом натрия, не зависела от рН дисперсионной среды. Во всем исследованном диапазоне рН образования устойчивых к коалесценции эмульсий не происходило. В случае эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными олеатом

натрия, их устойчивость практически не отличалась от устойчивости эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox CL.

При стабилизации эмульсий НЧ Ludox HS-30, модифицированными олеатом натрия, заметно совместное действие обоих эмульгаторов, поскольку образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило при pH дисперсионной среды 8. Напомним, что в случае эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox HS-30, устойчивые эмульсии образуются при pH дисперсионной среды равном 2.

3.7 Сравнение устойчивости эмульсий, стабилизированных наночастицами, модифицированными ПАВ

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что модификация НЧ ПАВ достаточно сложный процесс и далеко не всегда, даже в случае неионогенных ПАВ, приводит к положительным результатам. Под положительным результатом подразумевается образование эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ, устойчивость которых была бы выше по сравнению с устойчивостью эмульсий, стабилизированных только НЧ и только ПАВ.

При стабилизации эмульсий НЧ Ludox CL введение в систему модификаторов поверхности НЧ не оказывало положительного влияния на устойчивость эмульсий к коалесценции. Однако отмечалось увеличение устойчивости эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL, модифицированными ПАВ, по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только НЧ. Такое увеличение было связано не с модификацией поверхности НЧ, а с более быстрой адсорбцией молекул ПАВ (рис. 3.23 а,б) на поверхности капель дисперсной фазы по сравнению с НЧ и происходило в следующих системах:

- Ludox CL и Tween, pH 2 и 4
- Ludox CL и ЦТАБ, pH 2 и 4

Образование устойчивых к обратной седиментации и коалесценции эмульсий происходило при использовании в качестве стабилизаторов НЧ Ludox

CL, модифицированных Tween, Span, ЦТАБ, Лецитином, олеиновой кислотой или олеатом натрия и рН дисперсионной среды 8 (рис. 3.23 г). Устойчивость таких эмульсий по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только НЧ, снижалась.

При рН 6 устойчивость эмульсий, стабилизированных только НЧ и НЧ модифицированными Tween, Span, ЦТАБ, олеиновой кислотой и олеатом натрия, к обратной седиментации практически не отличалась. Эмульсии, стабилизированные НЧ, модифицированными лецитином, были неустойчивы к коалесценции (рис. 3.23 г).

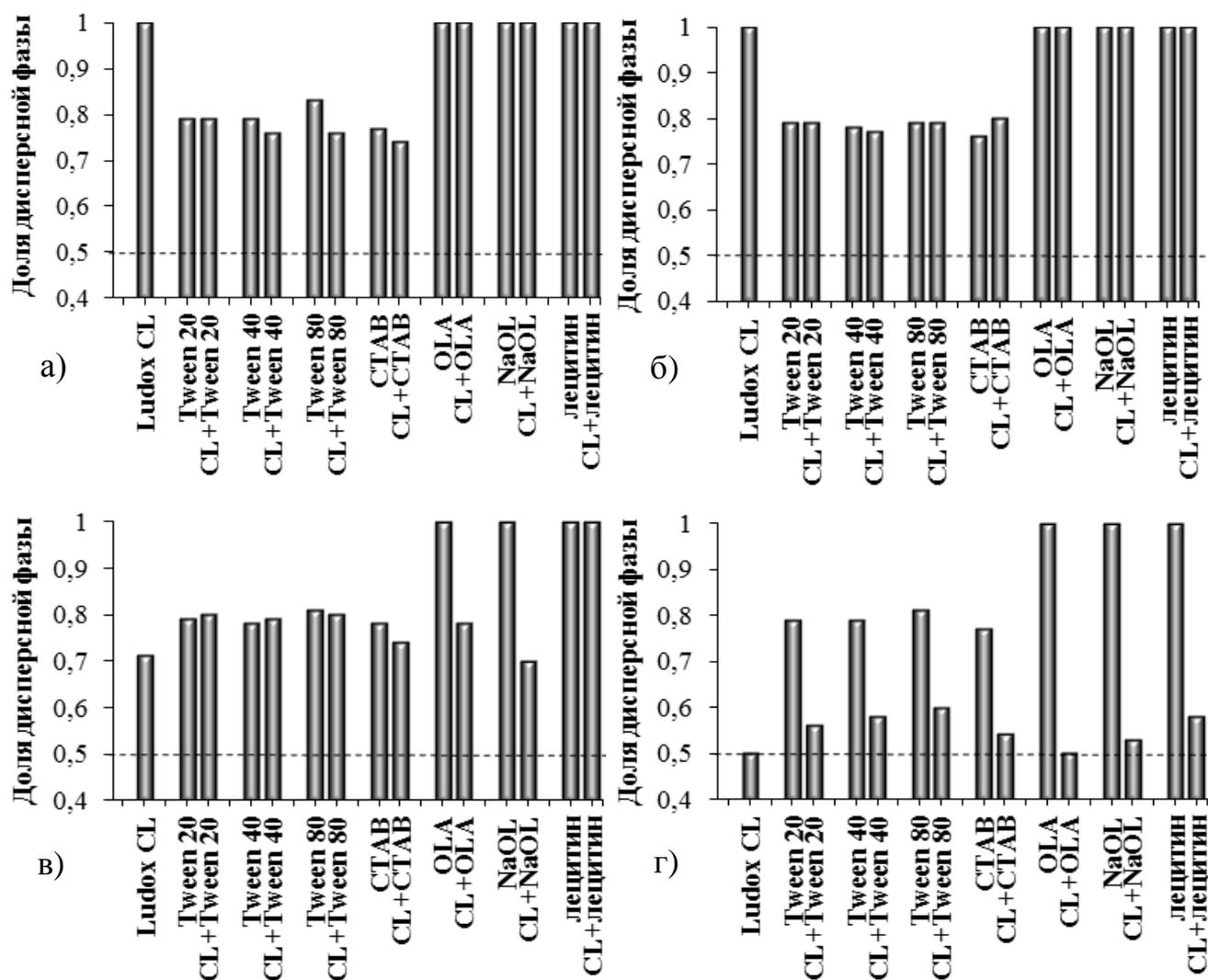


Рис. 3.23. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения. рН дисперсионной среды эмульсий: 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г). Пунктирной линией обозначена исходная доля дисперсной фазы в эмульсиях. Обозначения: CL - Ludox CL, OLA - олеиновая кислота, NaOL - олеат натрия

При стабилизации эмульсий НЧ Ludox HS-30 введение в систему Tween 20, Tween 40, Tween 80 или ЦТАБ оказывало положительное влияние на устойчивость эмульсий, во всем исследованном диапазоне рН дисперсионной среды (рис. 3.24). Полученные результаты говорят о том, что в случае отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 и неионогенных или катионогенных ПАВ происходит модификация поверхности НЧ.

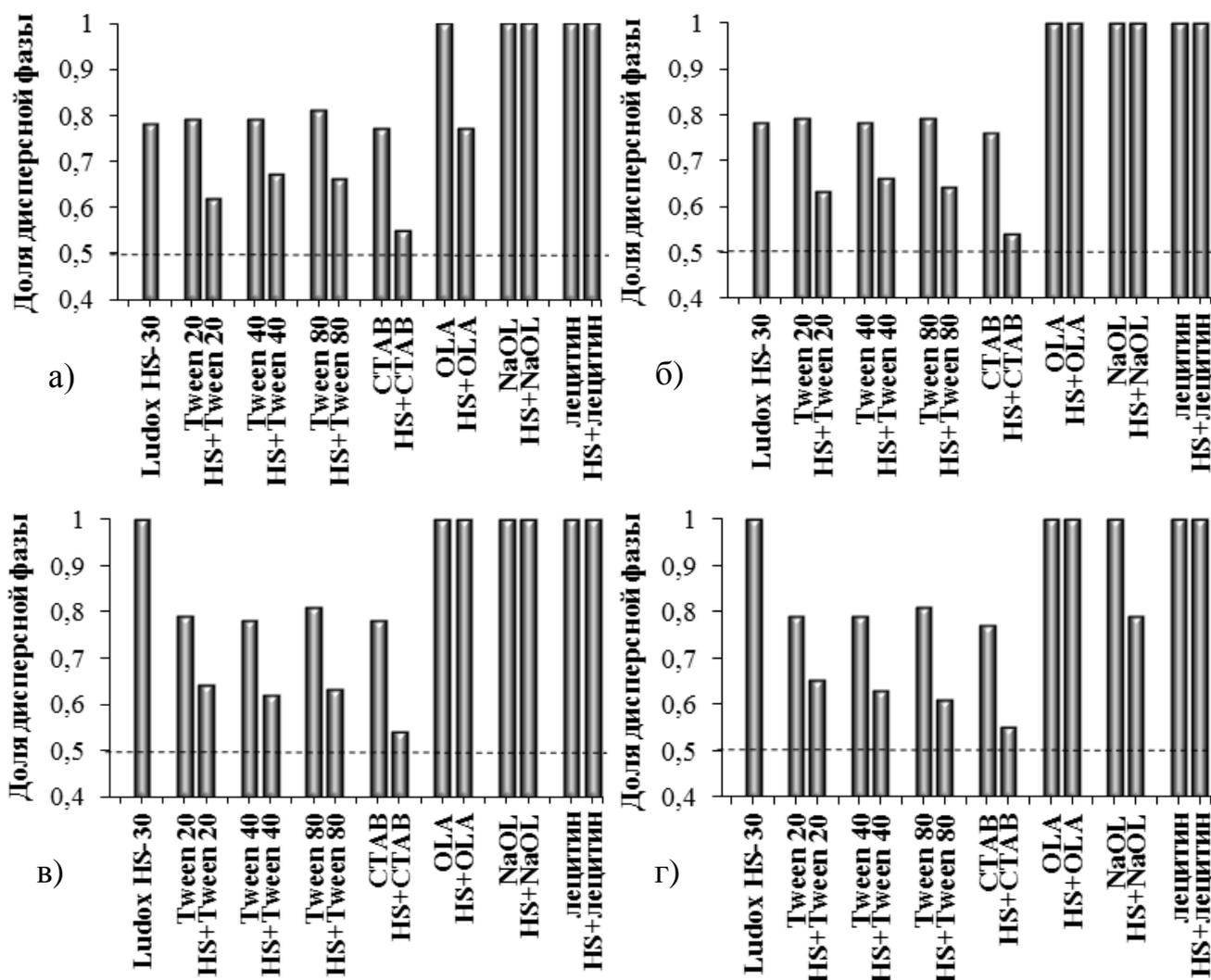


Рис. 3.24. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения. рН дисперсионной среды эмульсий: 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г).

Пунктирной линией обозначена исходная доля дисперсной фазы в эмульсиях.

Обозначения: HS - Ludox HS-30, OLA - олеиновая кислота, NaOL - олеат натрия

Данные приведенные в табл. 3.17 показывают в сравнении влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL или Ludox HS-30, модифицированными исследованными в работе ПАВ.

Таблица 3.17. Влияние pH дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ SiO₂, модифицированными ПАВ

pH	2	4	6	8
ζ-потенциал НЧ Ludox HS-30, мВ	-2,6	-10,1	-30,2	-39,1
Доля дисперсной фазы в эмульсии с Ludox HS-30	0,78	0,78	1,00	1,00
Доля дисперсной фазы в эмульсии с модифицированными НЧ Ludox HS-30				
Неионогенные ПАВ: Tween 20	0,62	0,63	0,64	0,65
Tween 40	0,67	0,66	0,62	0,63
Tween 80	0,66	0,64	0,63	0,61
Катионогенные ПАВ: ЦТАБ	0,55	0,54	0,54	0,55
Анионогенные ПАВ: Олеиновая кислота	0,77	1,00	1,00	1,00
Олеат натрия	1,00	1,00	1,00	0,79
Цвиттер-ионный ПАВ: Лецитин	1,00	1,00	1,00	1,00
Доля дисперсной фазы в эмульсии с модифицированными НЧ Ludox CL				
Неионогенные ПАВ: Tween 20	0,79	0,80	0,80	0,56
Tween 40	0,76	0,77	0,79	0,58
Tween 80	0,76	0,79	0,80	0,60
Катионогенные ПАВ: ЦТАБ	0,74	0,80	0,74	0,54
Анионогенные ПАВ: Олеиновая кислота	1,00	1,00	0,78	0,50
Олеат натрия	1,00	1,00	0,70	0,53
Цвиттер-ионный ПАВ: Лецитин	1,00	1,00	1,00	0,58

При модификации отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 неионогенными ПАВ ряда Tween наблюдалось увеличение устойчивости эмульсий в диапазоне рН 2-8. Молекулы неионогенных ПАВ адсорбировались на поверхности НЧ, увеличивая их гидрофобность и снижая степень гидратации их поверхности [150]. Гидрофобизированные НЧ объединялись с образованием пространственной сетки из агрегатов. В результате получались эмульсии, устойчивые к коалесценции. По-видимому, пространственная сетка из таких НЧ была недостаточно прочной и сжималась. Водная фаза отслаивалась из таких эмульсий, но в малом количестве, и доля дисперсной фазы возрастала до 0,61-0,67.

При модификации отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 катионогенными ПАВ ЦТАБ, поверхностный заряд НЧ нейтрализовался органическими катионами. В дисперсионной среде эмульсий происходило образование прочной гелеобразной структуры, благодаря которой эмульсии становились устойчивыми к обратной седиментации и коалесценции.

Наиболее сильное синергетное действие НЧ Ludox HS-30 и ПАВ ряда Tween и ЦТАБ проявлялось при рН дисперсионной среды 6 и 8. Эмульсии, стабилизированные немодифицированными НЧ Ludox HS-30, были неустойчивыми и быстро расслаивались. При стабилизации только Tween 20, Tween 40, Tween 80 или ЦТАБ эмульсии были устойчивые к коалесценции, но нестабильны к обратной седиментации. Модифицирование НЧ Ludox HS-30 данными ПАВ приводило к образованию эмульсий, которые были устойчивы к коалесценции и к обратной седиментации.

При модификации отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 анионогенными ПАВ: олеиновой кислотой и олеатом натрия, как и следовало ожидать, увеличения устойчивости эмульсий не происходило.

В случае модификации положительно заряженных НЧ Ludox CL увеличения устойчивости эмульсий не наблюдалось, даже в случае модификации

анионогенными ПАВ. При рН 2 и 4 устойчивость эмульсий была такой же, как и при стабилизации только ПАВ: ряда Tween, ЦТАБ, олеиновой кислотой или олеатом натрия. При рН 6 и 8 устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными НЧ была такой же, как при стабилизации немодифицированными НЧ.

Стоит отметить, что, хоть ГЛБ молекул ПАВ ряда Tween и различается, четкого влияния ГЛБ на устойчивость эмульсий не прослеживается. В случае стабилизации эмульсий положительно заряженными НЧ Ludox CL введение анионогенных ПАВ не оказывало влияния на устойчивость эмульсий.

3.8 Стабилизация эмульсий гетероагрегатами наночастиц SiO₂

Как известно в смесях положительно и отрицательно заряженных гидрофильных НЧ за счет электростатического взаимодействия происходит образование гетероагрегатов. В работах [21] было показано, что такие структуры в отличие от частиц, их образующих, являются значительно более гидрофобными. Изменяя таким образом гидрофобность, можно получать устойчивые эмульсии без введения ПАВ.

3.8.1 Коллоидно-химические свойства смесей наночастиц Ludox CL и Ludox HS-30

С целью определения условий протекания агрегации разноименно заряженных НЧ оксида кремния и характеристик образующихся агрегатов были исследованы смеси золь положительно заряженных НЧ Ludox CL и отрицательно заряженных НЧ Ludox HS-30 в различных объемных соотношениях. Суммарная концентрация НЧ составляла 0,3 мас.%. Объемное соотношение отрицательно и положительно заряженных НЧ в полученных дисперсиях

варьировалось от 0 до 9. Значения pH и ζ -потенциалов дисперсий в зависимости от соотношения НЧ приведены на рис. 3.25.

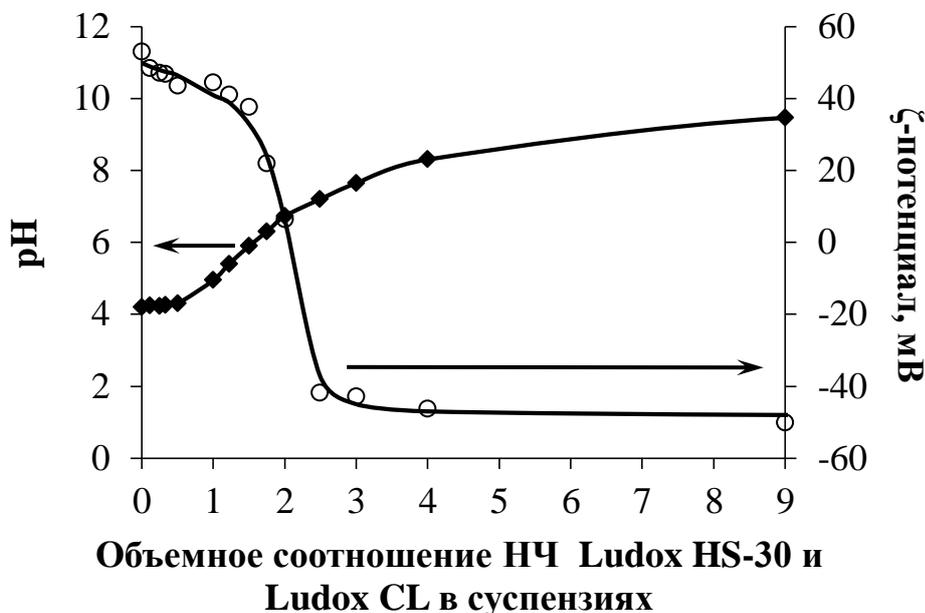


Рис. 3.25 Зависимость ζ -потенциала гетероагрегатов и pH дисперсионной среды от объемного соотношения НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL. Суммарная концентрация НЧ 0,3 мас.%

pH исходных зольей Ludox HS-30 и Ludox CL составлял 9,8 и 4,1 соответственно, поэтому с ростом доли золя Ludox HS-30 в смеси водородный показатель увеличивался.

Размер гетероагрегатов был исследован методом динамического рассеяния света. Суммарная концентрация НЧ в суспензиях составляла 0,3 мас.%. Зависимость размера гетероагрегатов от объемного соотношения отрицательно и положительно заряженных НЧ приведена на рис. 3.26. Измерения проводились через сутки после смешивания зольей.

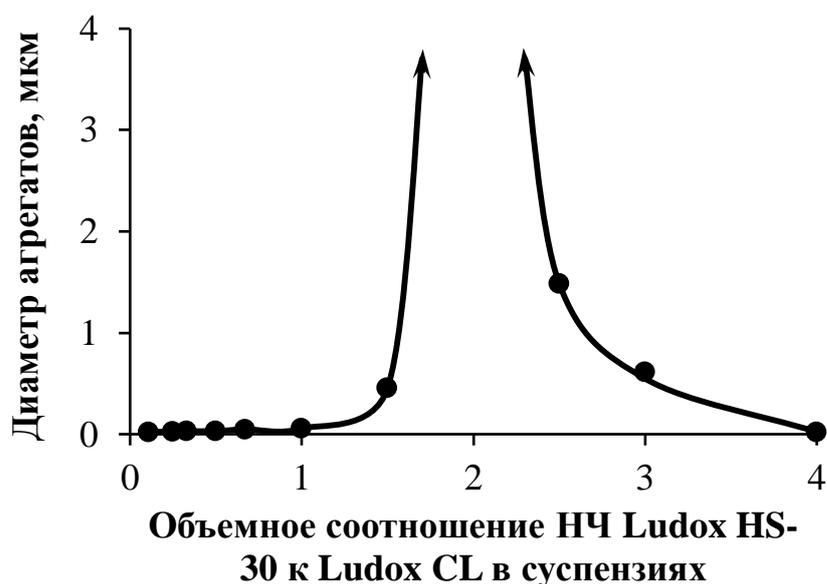


Рис. 3.26. Зависимость размера гетероагрегатов от объемного соотношения НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL. Суммарная концентрация НЧ 0,3 мас.%. Измерения проводились через 1 сут после смешивания зольей

С увеличением объемного соотношения НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL от 0 до 2 происходило снижение положительного ζ -потенциала гетероагрегатов практически до нулевых значений (рис. 3.25), сопровождавшееся ростом размеров агрегатов (рис. 3.26). Дальнейшее увеличение объемного соотношения НЧ до 9 сопровождалось перезарядкой поверхности гетероагрегатов. Заряд гетероагрегатов становился отрицательным и увеличивался по абсолютной величине. Размер гетероагрегатов в смеси при этом уменьшался.

В смеси зольей с объемным соотношением, равным 2, величина pH составляла 6,7. ζ -потенциал индивидуальных НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL был равен -32 и +36 мВ соответственно (рис. 3.5, 3.6). Т.е. суммарный ζ -потенциал гетероагрегатов был близок к нулю. При данном значении объемного соотношения НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL в суспензиях происходило образование гелеобразной сетки из гетероагрегатов.

3.8.2 Устойчивость смесей наночастиц SiO₂

Суспензии смесей НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL имели разную устойчивость к агрегации и седиментации, которая зависела от объемного соотношения НЧ. Исследованные суспензии имели объемные соотношения НЧ Ludox HS-30 к

В суспензиях с объемным соотношением НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL равном 1 за первые сутки после получения происходило образование гетероагрегатов небольшого размера порядка 30 нм. Заряд таких гетероагрегатов был относительно высок и составлял +44 мВ. Скорость дальнейшей агрегации в суспензиях была очень медленной. Формирование сети происходило в течение 20 сут (рис. 3.27 а).

При объемном соотношении НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL, равном 2 суммарный заряд гетероагрегатов был близок 0. Менее чем за сутки в таких суспензиях протекала агрегация НЧ с образованием гелеобразной сети (рис. 3.27 б). Образованию структуры геля соответствовали почти вертикальные кривые на профилях седиментации. Со временем в геле протекал синерезис. Уплотнение геля приводило к вытеснению дисперсионной среды. В результате в верхней части суспензии появлялась зона с высоким пропусканием. Вертикальные линии сдвигались влево на высоту, соответствующую меньшему расстоянию от дна сосуда. Усадка геля происходила относительно быстро. Около 12-13% водной фазы вытеснялось в первые 5 сут после смешивания НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL. После этого скорость синерезиса заметно снижалась.

Суспензии с объемным отношением НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL 3 были нестабильны к агрегации (рис. 3.27 в). В таких системах образовывались большие гетероагрегаты (рис. 3.26). Со временем эти гетероагрегаты оседали на дно сосуда. Соответственно, пропускание постепенно возрастало по мере увеличения расстояния от дна судна. Зона с низким пропусканием, соответствующим осадку, была расположена вблизи дна судна на высоте 0,2-0,3.

3.8.3 Влияние соотношения наночастиц Ludox HS-30 и Ludox CL на устойчивость эмульсий

В работе было проведено изучение влияния объемного соотношения НЧ Ludox CL и Ludox HS-30 в смеси на устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ. Суммарная концентрация НЧ в смеси золь составляла 3 мас.% от массы водной фазы. Объемное соотношение НЧ Ludox CL и Ludox HS-30 варьировалось

от 0 до 3. Доля дисперсной фазы в эмульсиях была равна 0,5. рН дисперсионной среды не регулировался и был равен значениям, приведенным на рис. 3.25.

Все полученные эмульсии имели тип "масло-в-воде". С течением времени в эмульсиях происходило отслаивание части водной фазы. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии от объемного соотношения НЧ через 15 сут приведена на рис. 3.28.

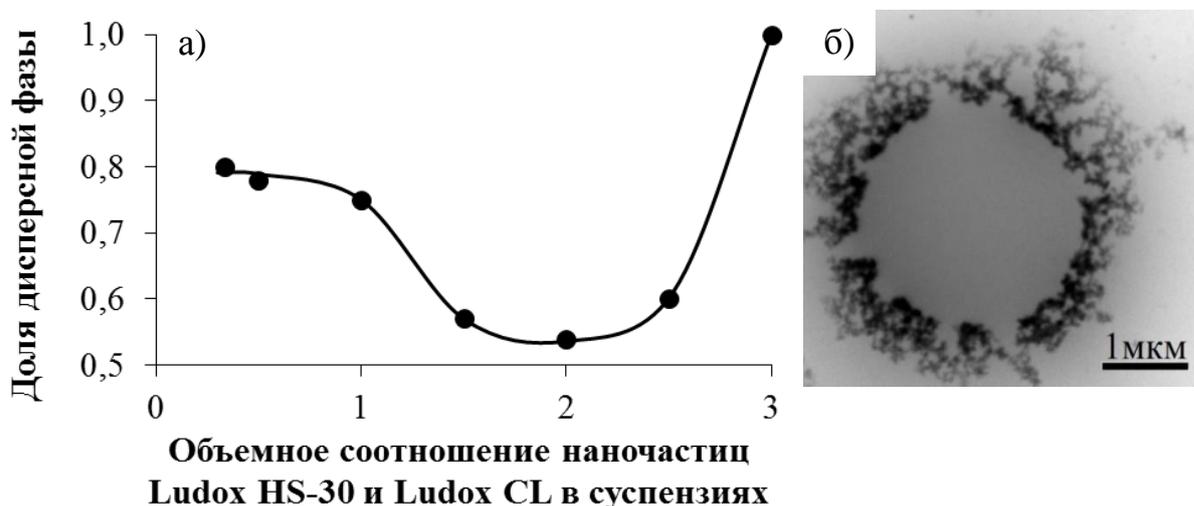


Рис. 3.28. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий от объемного соотношения НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL в смеси (а).

Микрофотография эмульсии с объемным соотношением НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL 2 (б)

Устойчивые к коалесценции эмульсии образовывались при объемных соотношениях НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL от 0,3 до 1,0. В эмульсии с объемным соотношением НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL 1,0 водная фаза частично отслаивалась в течение 2 сут после получения, а доля дисперсной фазы увеличивалась до 0,76 (рис. 3.29), что приблизительно соответствовало плотной гексагональной упаковке капель. Стабилизация эмульсий в данном случае происходила за счет адсорбции НЧ и небольших агрегатов на поверхности капель дисперсной фазы, образующих жесткую пленку, препятствующую деформации капель.

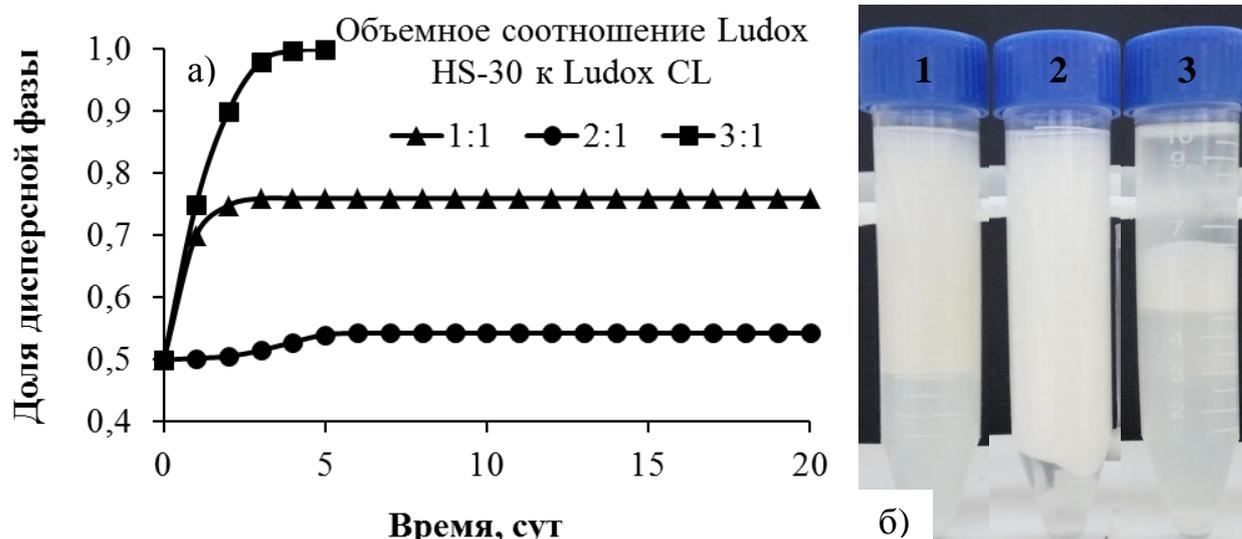


Рис. 3.29. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL, со временем (а). Внешний вид эмульсий через 30 сут (б). Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%, доля дисперсной фазы – 0,5

В диапазоне объемных соотношений НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL от 1,5 до 2,5 происходило образование эмульсий устойчивых к флокуляции и обратной седиментации. В эмульсии, стабилизированной смесью НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL с объемным соотношением 2 доля дисперсной фазы возрастала незначительно и через 20 сут составляла 0,53 (рис. 3.29). Кинетическая стабильность эмульсий связана с образованием геля из НЧ в водной фазе, который захватывал капли масла в матрицу и препятствовал сближению капель и дальнейшей флокуляции. Приведенная на рис. 3.28 б микрофотография капли в эмульсии с концентрацией НЧ 1,0 мас.%, полученная с помощью ПЭМ, является иллюстрацией того, что стабилизация происходила за счет образования гелеобразной сетки из НЧ.

При объемном соотношении НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL выше 3 эмульсии становились неустойчивыми и быстро разрушались из-за протекавшей коалесценции (рис. 3.29). НЧ объединялись и образовывали большие гетероагрегаты, которые не могли стабилизировать эмульсию, что приводило к быстрой коалесценции капель масла, и быстрому разрушению эмульсий в течение нескольких суток.

Следует отметить, что три области стабильности эмульсий четко выражены. Переход из одной области в другую сопровождался резким изменением устойчивости эмульсии.

3.8.4 Влияние начальной доли дисперсной фазы на устойчивость эмульсий

Влияние доли дисперсной фазы на устойчивость эмульсий изучалась на эмульсиях с объемным соотношением НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL равным 2. Суммарная концентрация НЧ SiO₂ составляла 3 мас.% от массы дисперсной фазы. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях варьировалась от 0,1 до 0,5. pH дисперсионной среды не регулировался и был равен приведённому на рис. 3.25. Отслаивание дисперсионной среды в исследованных эмульсиях практически прекращалось через ~ 6 сут. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях со временем приведены на рис. 3.30.

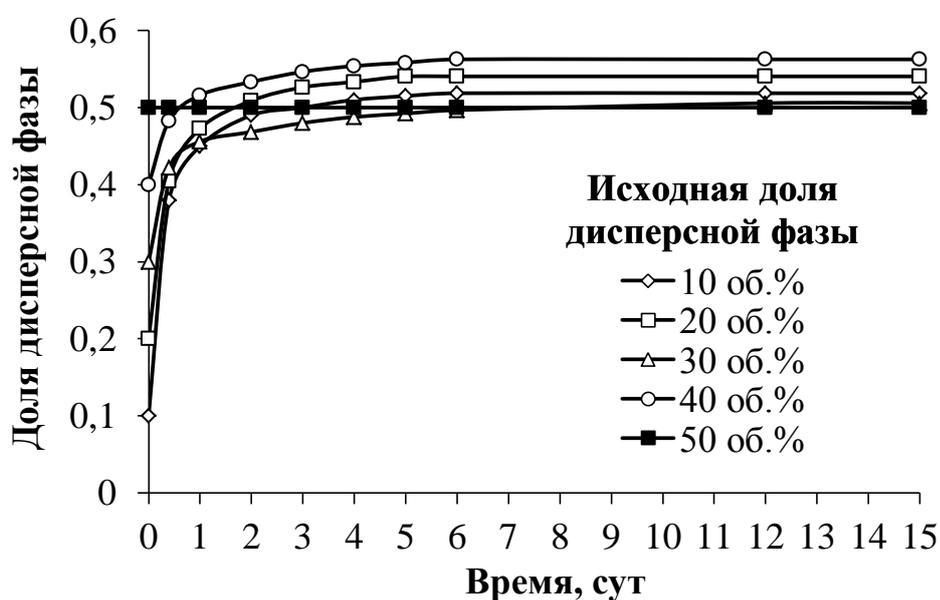


Рис. 3.30. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях с разной начальной концентрацией дисперсной фазы со временем. Объемное соотношение НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL – 2. Суммарная концентрация НЧ SiO₂ – 3 мас.% от массы дисперсной фазы.

В исследованных эмульсиях соотношение НЧ и углеводородного масла было постоянным. С увеличением начальной концентрации дисперсной фазы в

эмульсиях происходило снижение доли отслоившейся дисперсионной среды. При этом доля дисперсной фазы во всех эмульсиях увеличивалась до 0,50-0,55. Так как соотношение НЧ и углеводородного масла было постоянным, то можно предположить, что после отслоения части дисперсионной среды капли дисперсной фазы были разделены гелеобразной сеткой из гетероагрегатов со сходной структурой.

3.8.5 Влияние суммарной концентрации наночастиц SiO_2 на устойчивость эмульсий

Было проведено изучение влияния суммарной концентрации НЧ SiO_2 на устойчивость эмульсий. Объемное соотношение НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL было равно 2. Суммарная концентрация НЧ в смеси варьировалась от 1 до 5 мас.%. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. рН дисперсионной среды не регулировался.

Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий от суммарной концентрации НЧ приведена на рис. 3.31.

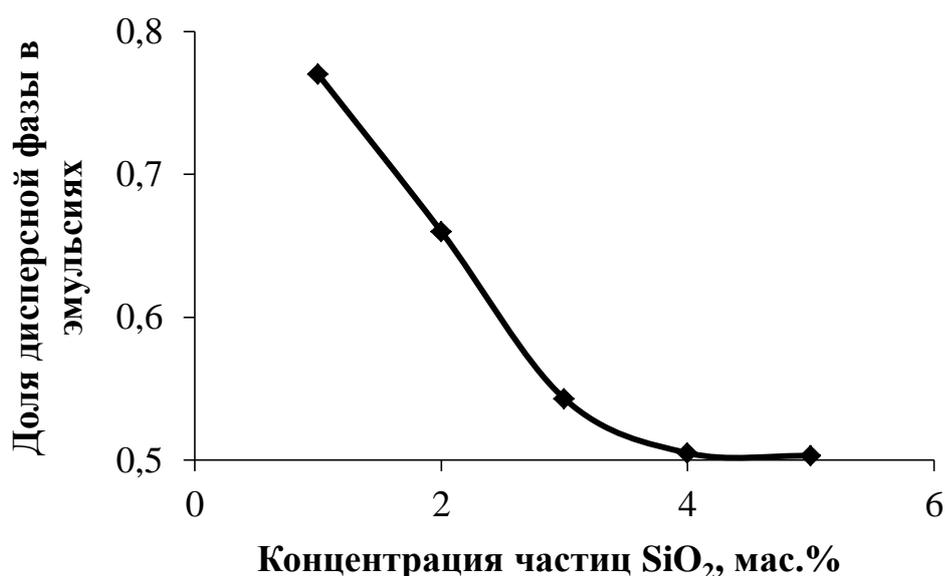


Рис. 3.31. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий от суммарной концентрации НЧ через 15 сут. Объемное соотношение НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL – 2

Все полученные эмульсии были устойчивы к коалесценции. С ростом суммарной концентрации НЧ до 4 мас.% устойчивость эмульсий к обратной седиментации резко возрастала из-за образования более прочной гелеобразной сетки, которая была менее подверженной синерезису. При более высоких концентрациях НЧ практически не происходило отслаивания водной дисперсионной среды с течением времени.

Эмульсии с прочным слоем адсорбированных НЧ, но не содержащие гелеобразной сетки из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox HS-30 к Ludox CL, при объемном соотношении НЧ от 0,33 до 1,5.

Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%. Такие эмульсии могут быть использованы для последующего получения коллоидосом.

Эмульсии с гелеобразной сеткой из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox HS-30 к Ludox CL, при объемном соотношении НЧ от 1,5 до 2,0

Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%. Такие эмульсии могут найти применение в пищевой промышленности при производстве йогуртов или других продуктов со структурированной дисперсионной средой. Использование данных эмульсий позволит уменьшить долю масляной фазы и тем самым снизить калорийность данных продуктов. Возможно применение в медицине при создании мазей или гелей для перорального применения.

3.9 Стабилизация эмульсий гетероагрегатами наночастиц разной природы

3.9.1 Синтез наночастиц Fe_3O_4

НЧ магнетита в данной работе были получены осаждением гидроксида железа (II) с последующим термостатированием в присутствии окислителя. В качестве прекурсора был использован $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,3 мМ), осадителя – KOH (0,5 М), окислителя – KNO_3 (0,25 мМ). Синтез проводился при непрерывном барботировании в токе азота [165].

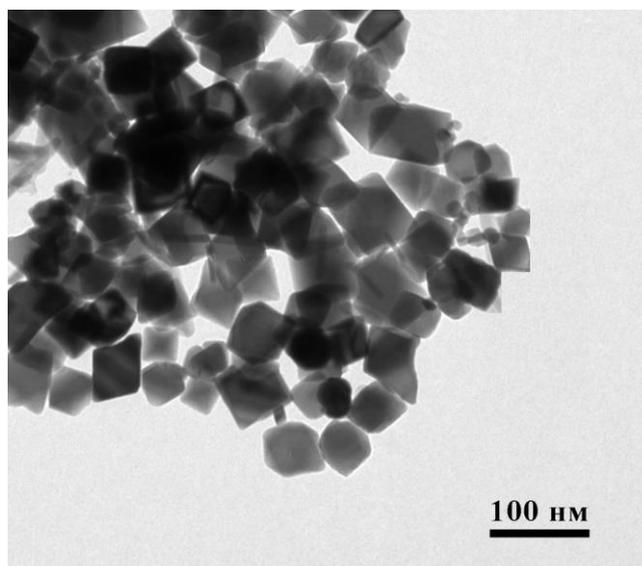


Рис. 3.32. Микрофотография НЧ магнетита

Полученные нанопорошки Fe_3O_4 отделялись при помощи постоянного магнита, промывались бидистиллированной водой и высушивались при комнатной температуре. Размер и морфология частиц были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.32 и 3.33).

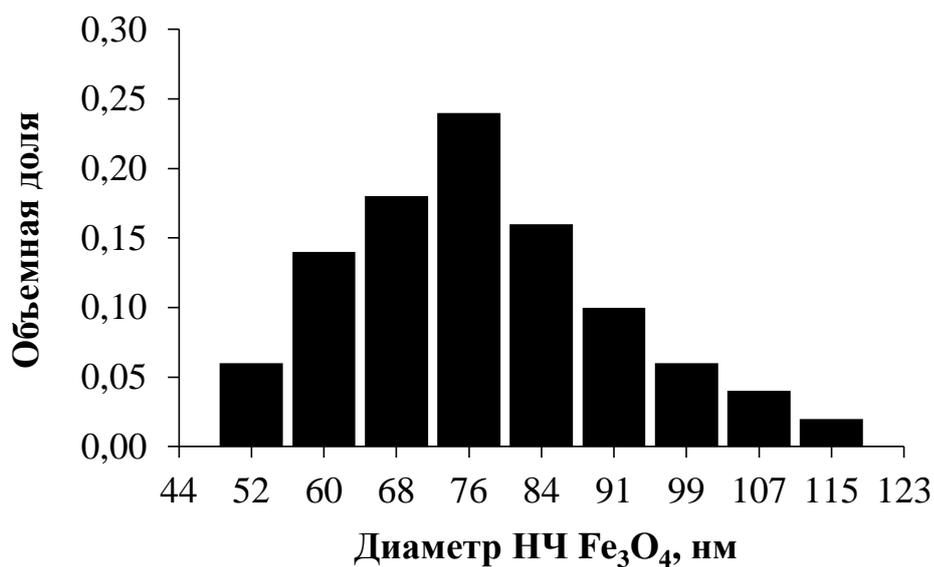


Рис. 3.33. Распределение НЧ магнетита по размерам

Из приведенной на рис. 3.32 микрофотографии видно, что НЧ магнетита имели кубическую форму. Максимальной доле на гистограмме соответствовали НЧ с размером 76 нм.

3.9.2 Коллоидно-химические свойства смесей наночастиц SiO_2 и Fe_3O_4

Дисперсии НЧ магнетита с концентрацией дисперсной фазы 0,3 мас.% получали ультразвуковым воздействием на смесь, состоящую из навески НЧ Fe_3O_4 в бидистиллированной воде, с мощностью 26 Вт в течение 2 мин. Такие дисперсии были неустойчивы в диапазоне рН от 2 до 8, поскольку НЧ в течение нескольких минут после окончания ультразвукового воздействия оседали на дно бюкса. Зависимость заряда НЧ Fe_3O_4 от рН дисперсионной среды приведена на рис. 3.34.

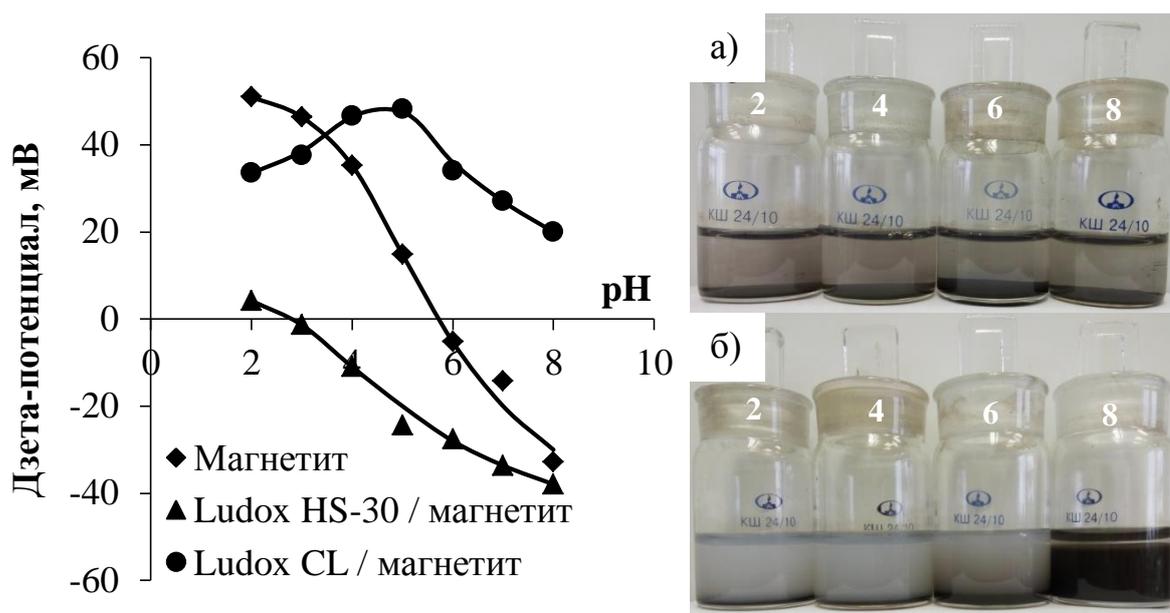


Рис. 3.34. Зависимость ζ -потенциала НЧ от рН дисперсионной среды. Внешний вид смесей а) Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , б) Ludox CL и Fe_3O_4 . Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%. Концентрация НЧ Fe_3O_4 в смеси 10 мас.%.

Изоэлектрическая точка дисперсии НЧ Fe_3O_4 соответствовала рН 5,8. ζ -потенциал НЧ магнетита был положительным при рН < 5,8. При больших значениях рН ζ -потенциал НЧ принимал отрицательные значения, а его абсолютная величина возрастала с увеличением рН.

Исследование суспензий НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 с долей магнетита равной 10 мас.% показало, что из-за присутствия отрицательно заряженных частиц Ludox HS-30 зависимость ζ -потенциала от рН смещалась в область отрицательных значений ζ -потенциала. Изоэлектрической точке соответствовало значение рН 3.

ζ -потенциал агрегатов НЧ был положительным при значениях $\text{pH} < 3$, при больших значениях pH ζ -потенциал агрегатов принимал отрицательные значения.

В случае суспензии Ludox CL и Fe_3O_4 зависимость ζ -потенциала от pH полностью находилась в области положительных значений. Сравнивая зависимости, полученные для НЧ Fe_3O_4 с приведенными на рис. 3.5 и 3.6 можно сделать вывод, что образование гетероагрегатов в смеси Ludox HS-30 и Fe_3O_4 возможно при значениях pH ниже 5,8, в то время как смеси Ludox CL и Fe_3O_4 должны образовывать агрегаты в диапазоне pH от 5,8 до 8,6.

Внешний вид суспензий Ludox HS-30 и Fe_3O_4 или Ludox CL и Fe_3O_4 приведен на рис. 3.27 а,б. Как видно из фотографий внешний вид смесей НЧ SiO_2 и Fe_3O_4 не отличался от приведенных на рис. 3.7 д и 3.8 б. Суспензии Ludox HS-30 и Fe_3O_4 в диапазоне pH от 2 до 8 также были прозрачными, а весь магнетит, присутствующий в них оседал на дно бюкса, образуя незначительное количество плотного осадка. Дисперсии Ludox CL и Fe_3O_4 тоже были похожи на разбавленные золи Ludox CL. Однако в случае значений pH дисперсионной среды равных 6 и 8 происходило образование гелеобразной структуры, в которую встраивались НЧ магнетита.

3.9.3 Устойчивость дисперсий наночастиц Fe_3O_4 , а также их смесей с наночастицами SiO_2 в водной фазе

В работе были изучены устойчивости зольей, состоящих из смесей НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , Ludox HS-30 и Fe_3O_4 . Суммарная концентрация НЧ в смесях составляла 3 мас.% от дисперсионной фазы. Доля магнетита была равна 10 мас.%. pH дисперсионной среды смеси НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 был равен 2, Ludox CL и Fe_3O_4 – 8. Изменение интенсивности проходящего света по высоте столба суспензии с течением времени приведено на рис. 3.35.

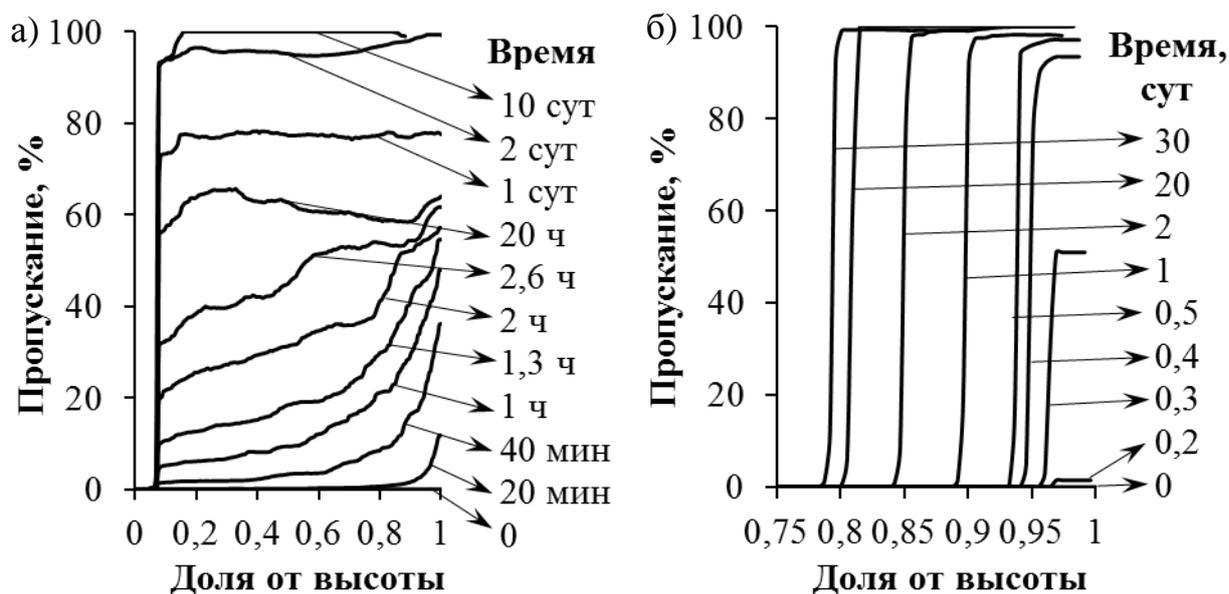


Рис. 3.35. Изменение интенсивности проходящего света в суспензиях Ludox HS-30 и Fe_3O_4 (а), Ludox CL и Fe_3O_4 (б). Суммарная концентрация НЧ - 3 мас.%, доля магнетита в смеси НЧ - 10 мас.%. рН дисперсионной среды – 2 (а) и 8 (б)

Из приведенных зависимостей видно, что в суспензиях НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , интенсивный процесс агрегации НЧ протекал в течение первых суток (рис. 3.35 а). Размер гетероагрегатов увеличивался, и они оседали на дно сосуда. Об этом свидетельствует появление вертикальных линий на профилях седиментации. На дне сосуда происходило образование осадка, соответственно на относительном расстоянии от 0 до $\sim 0,075$ от дна сосуда пропускание было практически равно 0. На расстояниях, превышающих $\sim 0,075$, пропускание отличалось от 0 и возрастало с течением времени, что свидетельствует об осветлении раствора над осадком и об уменьшении количества взвешенных НЧ и агрегатов НЧ.

В суспензии НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 при рН 8 наблюдалось образование гелеобразной сетки из агрегированных НЧ (рис. 3.35 б), которая медленно уплотнялась с течением времени. Образование гелеобразной сетки происходило аналогично системе, состоящей из смеси НЧ SiO_2 Ludox HS-30 и Ludox CL с объемным соотношением 2 (рис. 3.27). В суспензии НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 синерезис геля протекал быстрее из-за более высокой плотности НЧ магнетита.

Однако увеличение скорости синерезиса геля из агрегированных НЧ SiO_2 и Fe_3O_4 было невысоким.

3.9.4 Влияние концентрации наночастиц Fe_3O_4 на устойчивость эмульсий

Для того чтобы оценить способность НЧ магнетита стабилизировать эмульсии было исследовано влияние концентрации НЧ Fe_3O_4 на устойчивость эмульсий. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Концентрация НЧ в эмульсиях варьировалась от 0,05 до 5 мас.% от дисперсной фазы. Исследованные эмульсии имели рН дисперсионной среды равный 8. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий от концентрации НЧ Fe_3O_4 через 15 сут приведена на рис. 3.36.

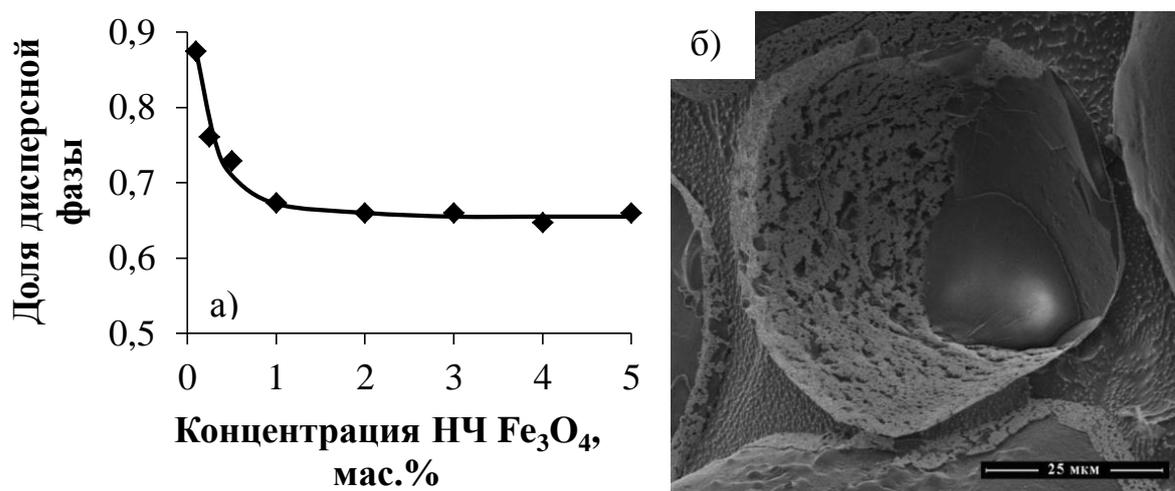


Рис. 3.36. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии от концентрации Fe_3O_4 через 15 сут после получения (а). Микрофотография эмульсии с концентрацией Fe_3O_4 – 1,0 мас.% (б)

Эмульсии с концентрацией НЧ Fe_3O_4 до 0,1 мас.% были неустойчивы к коалесценции и практически сразу расслаивались на составляющие фазы. Протекание коалесценции было связано с образованием разреженного слоя из НЧ на поверхности капель. Поэтому при столкновении таких капель происходило их слияние. В диапазоне концентраций магнетита от 0,1 до 1,0 мас.% эмульсии были устойчивы к коалесценции. В данном случае, увеличение числа частиц магнетита на межфазной границе приводило к переходу от разреженной упаковки НЧ до образования многослойных структур. С ростом концентрации НЧ магнетита устойчивость эмульсий к обратной седиментации возрастала. Доля дисперсной

фазы в нерасслоившейся части эмульсий с начальными концентрациями НЧ 0,1 и 1,0 мас.% составляла 0,88 и 0,67 соответственно. Увеличение концентрации НЧ Fe_3O_4 выше 1,0 мас.% не приводило к росту седиментационной устойчивости эмульсий. Приведенная микрофотография капли в эмульсии с концентрацией НЧ 1,0 мас.%, полученная с помощью криоРЭМ, является иллюстрацией того, что стабилизация происходила за счет образования многослойных структур на межфазной границе.

3.9.5 Устойчивость эмульсий, стабилизированных суспензиями наночастиц Ludox HS-30 и Fe_3O_4

В данном разделе были изучены эмульсии, стабилизированные суспензиями НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 . Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Суммарная концентрация НЧ в эмульсиях относительно дисперсной фазы была равной 3 мас.%. Массовая доля Fe_3O_4 в смеси НЧ составляла 10 % (0,3 мас.% от доли дисперсной фазы). pH эмульсий контролировался добавлением HCl или NaOH и варьировался от 2 до 8. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных смесями НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , приведены на рис. 3.37.

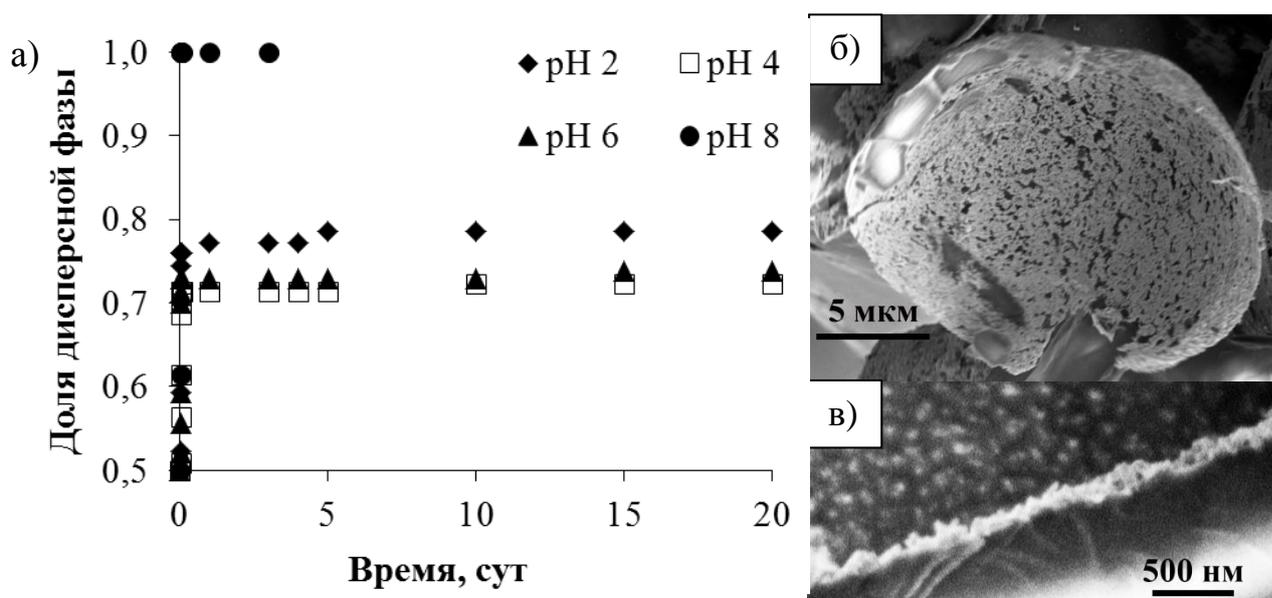


Рис. 3.37. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных смесями НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , со временем (а).

Микрофотографии эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 при pH 2 (б, в)

Эмульсии с рН дисперсионной среды 8 были неустойчивы к коалесценции и расслаивались на составляющие фазы в течение суток после получения. Эмульсии с рН 2, 4 и 6 были устойчивы к коалесценции, но не устойчивы к обратной седиментации. Устойчивость к коалесценции эмульсий с рН дисперсионной среды 2, 4 и 6 можно объяснить образованием гетероагрегатов, которые адсорбировались на поверхности капель масла (рис. 3.37 б). Пленка из гетероагрегатов, адсорбированных на поверхности капель имела толщину примерно 200 нм (рис. 3.37 в). Эта многослойная пленка предотвращала коалесценцию капель масла, но не стабилизировала эмульсию против обратной седиментации. Доля дисперсной фазы в данных эмульсиях увеличивалась до 0,74-0,79.

Протекание коалесценции в эмульсиях с рН дисперсионной среды равным 8 можно объяснить образованием крупных гетероагрегатов, которые, адсорбируясь на поверхности капель, не могли их стабилизировать. Следует отметить, что при стабилизации только НЧ Fe_3O_4 при данном значении рН эмульсии были устойчивы к коалесценции (рис. 3.36), что по-видимому связано с образованием мелких агрегатов и их адсорбцией на межфазной поверхности.

3.9.6 Устойчивость эмульсий, стабилизированных смесями наночастиц Ludox CL и Fe_3O_4

В работе было проведено изучение устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 . Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Суммарная концентрация НЧ в эмульсиях относительно дисперсной фазы была равной 3 мас.%. Массовая доля Fe_3O_4 в смеси НЧ составляла 10 % (0,3 мас.% от доли дисперсной фазы). рН эмульсий контролировался добавлением HCl или NaOH и варьировался от 2 до 8. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных смесями НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 , приведены на рис. 3.38.

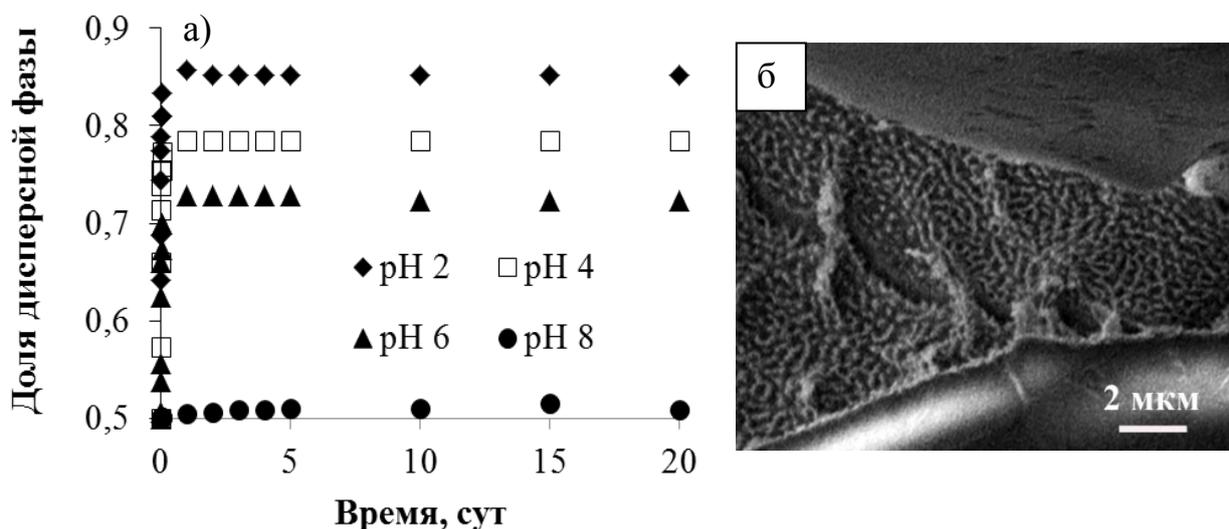


Рис. 3.38. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсиях, стабилизированных смесями НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 , со временем (а).

Микрофотографии эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 при рН 8 (б)

Все полученные эмульсии были устойчивы к коалесценции. Эмульсии с рН дисперсионной среды 8 были устойчивы не только к коалесценции, но и к обратной седиментации. В таких эмульсиях дисперсионная среда практически не отслаивалась, через 20 сут объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях увеличилась до 0,52. Устойчивость эмульсий к коалесценции была связана с образованием гелеобразной структуры в дисперсионной среде, которая захватывала капли дисперсной фазы и предотвращала их движение (рис. 3.38 б).

Эмульсии, стабилизированные смесями НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 , с рН дисперсионной среды 2 и 4 были устойчивы к коалесценции в отличие от эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox CL. Доля дисперсной фазы в данных эмульсиях за 20 сут увеличивалась до 0,85 и 0,79, соответственно. Устойчивость данных эмульсий к коалесценции также можно объяснить образованием гетероагрегатов.

НЧ в эмульсиях с рН дисперсионной среды равном 6 агрегировали в меньшей степени, пространственная сетка из агрегатов НЧ не образовывалась, соответственно эмульсии были менее устойчивы к обратной седиментации. Доля

дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала и через 1 сут была равна 0,72.

3.9.7 Влияние доли магнетита в смеси Ludox CL и Fe_3O_4 на устойчивость эмульсий

В данной работе была исследована устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 с разной долей магнетита. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Суммарная концентрация НЧ в эмульсиях относительно дисперсной фазы была равной 3 мас.%. Массовая доля магнетита в смеси НЧ варьировалась от 10 % до 100 %. рН эмульсий был равен 8. На рис. 3.39 представлены зависимости изменения доли дисперсной фазы от времени в эмульсиях, стабилизированных гетероагрегатами НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 .

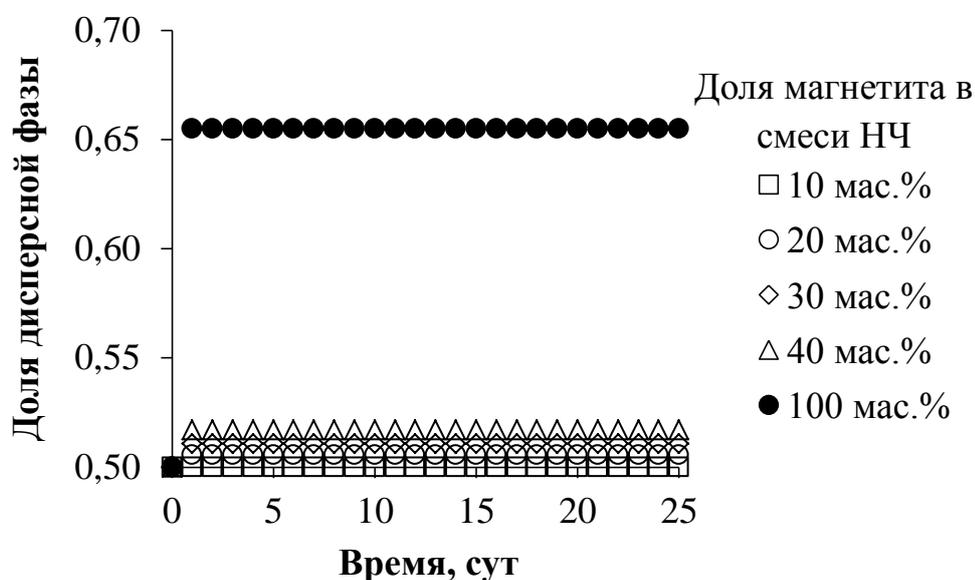


Рис. 3.39. Зависимости изменения доли дисперсионной среды в эмульсиях со временем. Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%, доля дисперсной фазы – 0,5, рН дисперсионной среды – 8

Все полученные эмульсии были устойчивы к коалесценции и обратной седиментации. Как видно из приведенных зависимостей, с ростом доли магнетита в смеси НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 от 10 до 40 мас.% устойчивость эмульсий к обратной седиментации изменялась незначительно. В течение 25 сут в исследованных эмульсиях доля дисперсной фазы увеличивалась до 0,517 (рис.

3.39), что можно сказать, находится в пределах ошибки определения доли дисперсной фазы. При доле магнетита в смеси НЧ равной 100 мас.%, доля дисперсной фазы в эмульсиях за 25 сут. увеличивалась до 0,655.

3.9.8 Влияние суммарной концентрации наночастиц Ludox CL и Fe_3O_4 на устойчивость эмульсий

Влияние суммарной концентрации НЧ в смеси Ludox CL и Fe_3O_4 на устойчивость эмульсий к обратной седиментации было исследовано. Для этого были получены эмульсии рН дисперсионной среды был равен 8. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5. Суммарная концентрация НЧ варьировалась от 1 до 5 мас.%. Массовая доля Fe_3O_4 в смеси НЧ составляла 10 % (0,3 мас.% от доли дисперсной фазы). Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий через 15 сут после получения приведена на рис. 3.40.

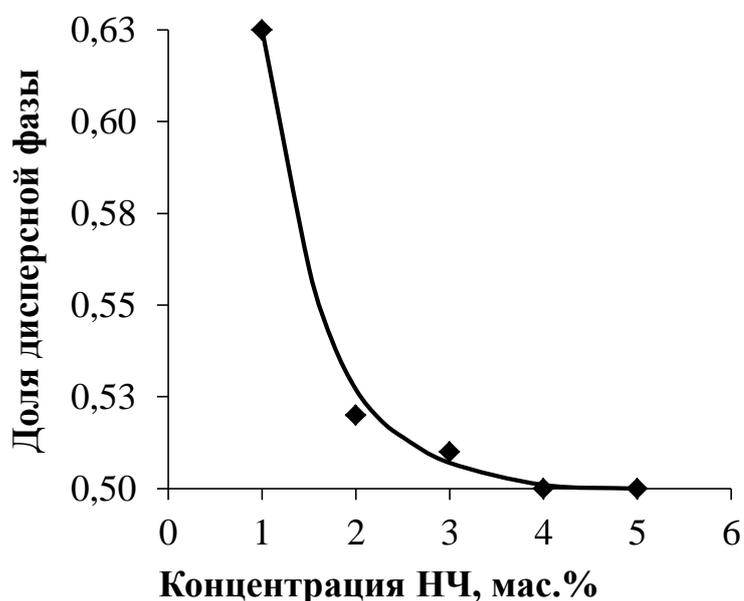


Рис. 3.40. Зависимость доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий от суммарной концентрации НЧ. Доля Fe_3O_4 в смеси НЧ – 10 мас.%. рН дисперсионной среды – 8, доля дисперсной фазы – 0,5

Все полученные эмульсии были устойчивы к коалесценции и обратной седиментации. С ростом суммарной концентрации НЧ SiO_2 и Fe_3O_4 устойчивость эмульсий к обратной седиментации увеличивалась. Эмульсии с суммарной

концентрацией НЧ 1 и 2 мас.% были менее устойчивыми. Концентрация дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 3 сут после получения увеличивалась до 0,61 и 0,52, соответственно, и затем практически не изменялась. Наибольшей устойчивостью характеризовались эмульсии с суммарной концентрацией НЧ от 3 до 5 мас.%. Отслаивание водной фазы в таких эмульсиях не наблюдалось.

Эмульсии с прочным слоем адсорбированных НЧ, но не содержащие гелеобразной сетки из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Fe_3O_4 , концентрация НЧ выше 0,3 мас.%.
- Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , pH дисперсионной среды 2, 4, 6.

Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%, доля Fe_3O_4 в смеси НЧ – 10 мас.%

- Ludox CL и Fe_3O_4 , pH дисперсионной среды 2, 4, 6.

Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%, доля Fe_3O_4 в смеси НЧ – 10 мас.%

Такие эмульсии могут быть использованы для последующего получения коллоидосом.

Эмульсии с гелеобразной сеткой из агрегированных НЧ в дисперсионной среде, формировались при стабилизации:

- Ludox CL и Fe_3O_4 , pH дисперсионной среды 8.

Суммарная концентрация НЧ – 3 мас.%, доля Fe_3O_4 в смеси НЧ – 10 мас.%.

3.9.9 Сравнение устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями наночастиц Ludox HS-30 и Ludox CL, Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , Ludox CL и Fe_3O_4

Сравнение устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL, Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , Ludox CL и Fe_3O_4 , показало, что данные эмульсии являются более устойчивыми по сравнению с эмульсиями, стабилизированными НЧ Ludox CL или Ludox HS-30.

При стабилизации эмульсий смесями НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL, образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило при объемном соотношении НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL от 0,3 до 1,5. pH дисперсионной среды в этом диапазоне изменялся от 4,3 до 5,9. В случае, стабилизации НЧ Ludox HS-30 образования устойчивых к коалесценции эмульсий происходило только при pH 2.

Эмульсии, стабилизированные смесью НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , были устойчивы к коалесценции при рН дисперсионной среды 2, 4 и 6.

В случае смеси НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило при значениях рН 2, 4 и 6. Однако в случае НЧ Ludox CL образования устойчивых эмульсий при рН 2 и 4 не происходило.

Образование устойчивых к коалесценции и обратной седиментации эмульсий происходило при объемном соотношении НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL от 1,5 до 2,5. рН дисперсионной среды в этом диапазоне изменялся от 5,9 до 7,2.

Эмульсии, стабилизированные смесью НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 , были устойчивы к коалесценции и обратной седиментации, как и в случае стабилизации НЧ Ludox CL при рН дисперсионной среды 8.

Данные приведенные в табл. 3.18 показывают в сравнении влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных смесями НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 или Ludox HS-30 и Fe_3O_4 .

Таблица 3.18. Влияние рН дисперсионной среды на устойчивость эмульсий, стабилизированных гетероагрегатами

рН	2	4	6	8
ζ-потенциал НЧ Fe_3O_4 , мВ	+51,0	+35,3	-5,3	-32,9
Доля дисперсной фазы в эмульсии с Fe_3O_4	-	-	-	0,66
ζ-потенциал НЧ Ludox HS-30, мВ	-2,6	-10,1	-30,2	-39,1
Доля дисперсной фазы в эмульсии с Ludox HS-30	0,78	0,78	1,00	1,00
Доля дисперсной фазы в эмульсии с Ludox HS-30 и Fe_3O_4	0,79	0,72	0,74	1,00
ζ-потенциал НЧ Ludox CL, мВ	+22,8	+44,2	+48,0	+30,8
Доля дисперсной фазы в эмульсии с Ludox CL	1,00	1,00	0,71	0,50
Доля дисперсной фазы в эмульсии с Ludox CL и Fe_3O_4	0,85	0,79	0,72	0,51

Опираясь на полученные результаты можно сделать вывод, что использование смесей НЧ может положительно влиять на устойчивость эмульсий. Например эмульсии, стабилизированные смесями НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL, устойчивы к обратной седиментации при объемном соотношении НЧ от 1,5 до 2,5, рН дисперсионной среды в данном диапазоне изменялся от 5,9 до 7,2. Использование НЧ Ludox HS-30 в качестве стабилизатора не приводит к образованию устойчивых к обратной седиментации эмульсий, а в случае НЧ Ludox CL такие эмульсии образуются только при рН дисперсионной среды 8.

Смеси НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL в диапазоне объемных соотношений 0,3 – 1 образуют устойчивые к коалесценции эмульсии. рН при этом изменяется от 4,3 до 5. Нужно отметить, что ни Ludox CL ни Ludox HS-30 по одиночке не стабилизируют эмульсии в данном диапазоне рН дисперсионной среды.

Эмульсии, стабилизированные смесями НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 , в отличие от эмульсий, стабилизированных только Ludox CL, были устойчивы к коалесценции при рН дисперсионной среды 2 и 4. Смеси НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 также обладали большей стабилизирующей способностью и по сравнению с НЧ Ludox HS-30. В данном случае эмульсии, стабилизированные смесью Ludox HS-30 и Fe_3O_4 , были устойчивы к коалесценции при рН 4 и 6, в отличие от эмульсий, стабилизированных только НЧ Ludox HS-30.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют получать эмульсии Пикеринга с различной устойчивостью к коалесценции и обратной седиментации, со структурированной и неструктурированной дисперсионной средой, что позволяет значительно расширить область использования данных эмульсий.

3.10 Влияние инкапсулирования лекарственных веществ с низкой полярностью на дисперсность и устойчивость эмульсий, стабилизированных положительно и отрицательно заряженными наночастицами оксида кремния

В работе было исследовано влияние инкапсулирования лекарственных веществ на дисперсность и устойчивость эмульсий с оболочкой из НЧ диоксида кремния. Структурные формулы гидрокортизона, нимесулида, (+)- α -токоферола и куркумина показаны на рис. 3.41 а-г.

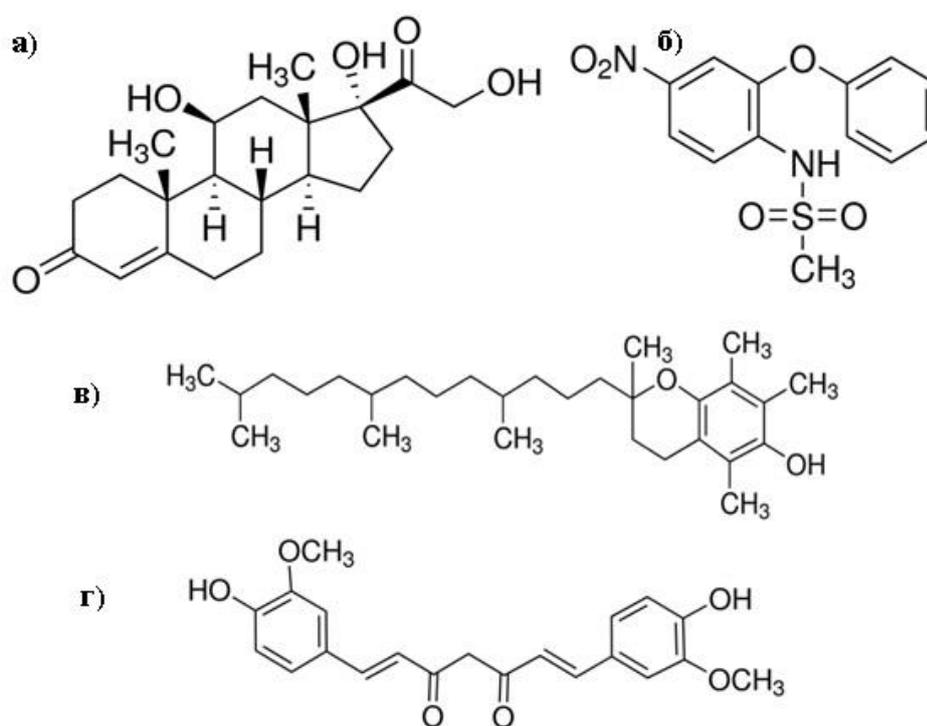


Рис. 3.41. Структурные формулы гидрокортизона (а), нимесулида (б), (+)- α -токоферола (в), куркумина (г)

Изучались эмульсии, состоящие из 10 об.% углеводородного масла, 1 об.% смеси Ludox HS-30 и Ludox CL, 88,91 об.% бидистиллированной воды. Объемное соотношение НЧ Ludox HS-30 и Ludox CL было равным 2. Концентрация лекарственного вещества составляла 0,1 мас.%. В табл. 3.19 приведены диаметры капель дисперсной фазы без лекарственных веществ и с инкапсулированными лекарственными веществами.

Табл. 3.19. Средний диаметр капель эмульсий без лекарственных веществ и с инкапсулированными лекарственными веществами

Лекарственное вещество	Средний диаметр капель дисперсной фазы, мкм
-	15 ± 1
Гидрокортизон	24 ± 1
Нимесулид	41 ± 2
(+)- α -Токоферол	23 ± 1
Куркумин	39 ± 2

Как видно из табл. 3.19, капли эмульсии, не содержащие инкапсулированных лекарственных соединений, имели самый маленький диаметр. Введение в состав эмульсий гидрокортизона, нимесулида, (+)- α -токоферола, куркумина приводило к увеличению диаметра капель дисперсной фазы. Наиболее крупными были капли в эмульсиях, содержащих нимесулид. Диаметр капель дисперсной фазы в таких эмульсиях составлял 41 ± 2 мкм.

Изучение устойчивости эмульсий, содержащих лекарственные и биологически-активные соединения, показало, что инкапсулирование лекарственных веществ не оказывало значительного влияния на их устойчивость (рис. 3.42).

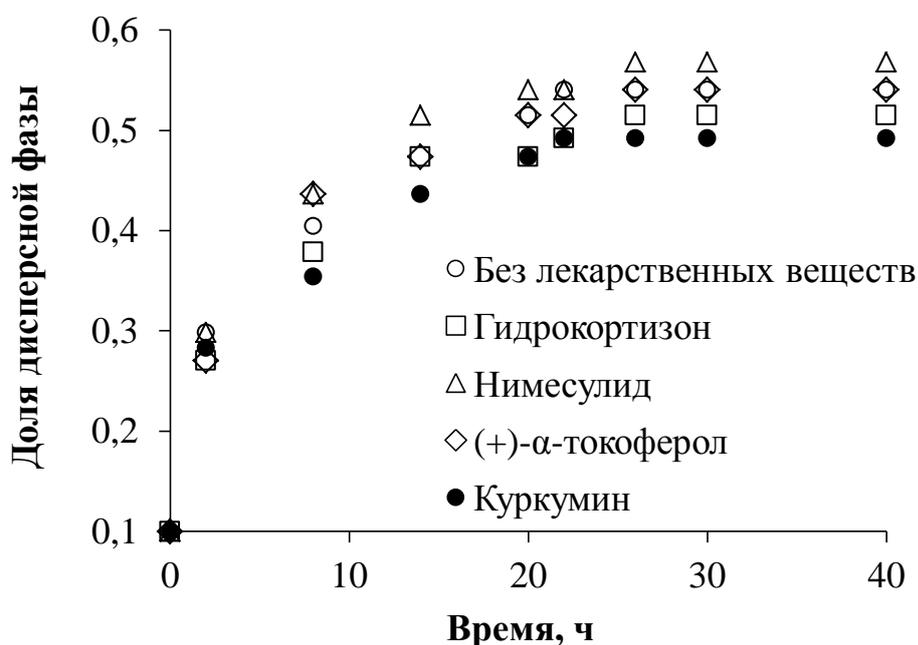


Рис. 3.42. Зависимости изменения доли дисперсной фазы в эмульсии от времени

Как видно из представленных зависимостей, отслаивание дисперсионной среды в эмульсиях, стабилизированных НЧ оксида кремния, протекало первые 24 часа после их получения как в эмульсиях с инкапсулированными лекарственными веществами, так и без них. Концентрация дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии увеличивалась до 49 - 57 об.%. Следовательно, инкапсулирование гидрофобных лекарственных веществ не оказывало значительного влияния на устойчивость полученных эмульсий.

Таким образом, разработанные эмульсии Пикеринга могут быть использованы в том числе и для инкапсулирования лекарственных и биологически-активных соединений как в виде коллоидосом, так и эмульсий со структурированной дисперсионной средой.

Выводы

1. Установлены диапазоны существования эмульсий, стабилизированных гетероагрегатами НЧ SiO_2 Ludox CL/Ludox HS-30, кинетически устойчивых к коалесценции и обратной седиментации.
2. Показано, что при объемном соотношении НЧ Ludox HS-30/Ludox CL от 0,3 до 1,0 эмульсии устойчивы к коалесценции. Из-за адсорбции НЧ и небольших гетероагрегатов НЧ на поверхности капель дисперсной фазы происходило образование пленки, препятствующей деформации капель; доля дисперсной фазы с течением времени увеличивалась до 0,76, что приблизительно соответствовало плотной упаковке, и затем не изменялась в течение длительного времени.
3. Устойчивые к коалесценции и обратной седиментации эмульсии образовывались при объемных соотношениях НЧ Ludox HS-30 к Ludox CL от 1,5 до 2,5. Стабилизация эмульсий происходила за счет структурирования дисперсионной среды эмульсий и образования гелеобразной сетки из агрегированных НЧ.
4. Показано, что при стабилизации НЧ Ludox CL и Fe_3O_4 устойчивые к коалесценции и обратной седиментации эмульсии образовывались при pH 8. При pH 4 и 6 эмульсии с данными НЧ были устойчивы к коалесценции, но неустойчивы к обратной седиментации.
5. Показано, что при стабилизации НЧ Ludox HS-30 и Fe_3O_4 устойчивые к коалесценции эмульсии образовывались при pH 2-6. Эмульсии, устойчивые к коалесценции и обратной седиментации, при стабилизации данными НЧ в диапазоне pH дисперсионной среды 2-8 получить не удалось.
6. При pH 2 и 4 устойчивость эмульсий, стабилизированных НЧ Ludox HS-30, модифицированными неионогенными Tween 20, Tween 40, Tween 80 или катионогенным ЦТАБ, значительно возрастала. Эмульсии, которые в отсутствии данных ПАВ были устойчивы только к коалесценции, приобретали

устойчивость к обратной седиментации из-за образования гелеобразной сетки из агрегированных НЧ Ludox HS-30 в водной дисперсионной среде.

7. Наиболее сильное синергетное действие НЧ Ludox HS-30 и ПАВ ряда Tween и ЦТАБ проявлялось при рН дисперсионной среды 6 и 8. Эмульсии, стабилизированные немодифицированными НЧ Ludox HS-30, были неустойчивыми и быстро расслаивались. При стабилизации только Tween 20, Tween 40, Tween 80 или ЦТАБ эмульсии были устойчивые к коалесценции, но нестабильны к обратной седиментации. Модифицирование НЧ Ludox HS-30 данными ПАВ приводило к образованию эмульсий, которые были устойчивы к коалесценции и к обратной седиментации.
8. Показано, что модификация НЧ Ludox CL неионогенными ПАВ ряда Tween и катионогенным ЦТАБ при рН 2-8 не приводила к увеличению устойчивости эмульсий.
9. Показано, что модификация наночастиц Ludox CL или Ludox HS-30 анионогенными ПАВ: олеиновой кислотой и олеатом натрия не оказывала положительного влияния на устойчивость эмульсий в диапазоне рН от 2 до 8. Устойчивость эмульсий была либо такой же, как при стабилизации немодифицированными НЧ, либо снижалась.

Список литературы

1. Pickering S.U. Emulsions / S.U. Pickering // J. Chem. Soc. 1907. Vol. 91. P. 2001-2002.
2. Binks B.P. Particles as surfactants similarities and differences // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 7. P. 21-41.
3. Leal-Calderon F., Schmitt V. Solid-stabilized emulsions // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 13. P. 217–227.
4. Chevalier Y., Bolzinger M.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. Vol. 439. P. 23–34.
5. Binks B.P., Desforges A., Duff D.G. Synergistic Stabilization of Emulsions by a Mixture of Surface-Active Nanoparticles and Surfactant // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 1098-1106.
6. Kruglyakov P.M., Nushtayeva A.V., Vilkova N.G. Experimental investigation of capillary pressure influence on breaking of emulsions stabilized by solid particles // J. Colloid Interface Sci.. 2004. Vol. 276. P. 465–474.
7. Santini E., Guzmán E., Ferrari M., Liggieri L. Emulsions stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water–hexane interface // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. Vol. 460. P. 333-341.
8. Giermanska-Kahn J., Shmitt V., Binks B.P., Leal-Calderon F. A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions // Langmuir. 2003. Vol. 18. P. 2515–2518.
9. He Y.J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 249. P. 1–6.
10. Bachinger A., Kickelbick G. Pickering emulsions stabilized by anatase nanoparticles // Monatsh. Chem. 2010. Vol. 141. No. 6. P. 685–690.

11. Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants // *Appl. Clay Sci.* 1999. Vol. 14. P. 83–103.
12. Guillo S., Bergaya F., Christine de Azevedo, Warmont F., Tranch J.-F. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 333. No. 2. P. 563–569.
13. Gao Q., Wang C., Liu H., Wang C., Liu, X. Tong, Z. Suspension polymerization based on inverse Pickering emulsion droplets for thermo-sensitive hybrid microcapsules with tunable supracolloidal structures // *Polymer.* 2009. Vol. 50. P. 2587–2594.
14. Bykov A.G., Gochev G., Loglio G., Miller R., Panda A.K., Noskov B.A. Dynamic surface properties of mixed monolayers of polystyrene micro- and nanoparticles with DPPC // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2017. Vol. 521. P. 239-246.
15. Simovic S., Heard P., Prestidge C.A. Hybrid lipid–silica microcapsules engineered by phase coacervation of Pickering emulsions to enhance lipid hydrolysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 7162–7170.
16. Sorbier Q.M., Aimable A., Pagnoux C. Influence of the electrostatic interactions in a Pickering emulsion polymerization for the synthesis of silica–polystyrene hybrid nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 448. P. 306–314.
17. Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nikolaidis M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles // *Science.* 2002. Vol. 298. No. 5595. P. 1006-1009.
18. Pentyala P., Shahid M., Ramamirtham S., Basavaraj M.G. Porous materials from oppositely charged nanoparticle gel emulsions // *Colloids Surf., A.* 2018. Vol. 544. P. 172–178.
19. Задымова Н.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Ямпольская Г.П., Миронова М.В., Френкин Э.И., Куличихин В.Г., Малкин А.Я. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства // *Коллоидный журнал.* 2016. Т. 78, No. 6, С. 675–687.

20. Ерасов В.С., Плетнев М.Ю., Покидько Б.В. Стабильность и реология пен, содержащих микробный полисахарид, частицы кремнезема и бентонитовой глины // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. No. 5. С. 625–633.
21. Binks B.P., Liu W., Rodrigues J.A. Novel Stabilization of Emulsions via the Heteroaggregation of Nanoparticles // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 4443-4446.
22. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 4-е изд., испр., М.: Высш. шк., 2006. 444 с.
23. Dickinson E. Flocculation and competitive adsorption in a mixed polymer system Relevance to casein-stabilized emulsions // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. Vol. 93. No. 13. P. 2297-2301.
24. Taylor P. Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 106. P. 261–285.
25. Aveyard R., Binks B.P., John H.C. Emulsions stabilised solely by colloidal particles // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 100–102. P. 503–546.
26. Binks B. P. Particles as surfactants similarities and differences // Curr. Opin. Colloid Interface Sci.. 2002. Vol. 7. No.. 1-2. P. 21–41.
27. Kim I., Worthen A.J., Johnston K.P., DiCarlo D.A., Huh C. Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams // J. Nanopart. Res. 2016. Vol. 18. No. 4. P. 1–12.
28. Saïen J., Bahrami M. Understanding the effect of different size silica nanoparticles and SDS surfactant mixtures on interfacial tension of n-hexane–water // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 224. P. 158–164.
29. Binks B.P., Whitby C.P. Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: Improving emulsion stability // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. Vol. 253. P. 105–115.
30. Klink I., Phillips R.J., Dungan S.R. Effect of emulsion drop-size distribution upon coalescence in simple shear flow: a population balance study // J. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 353. P. 467–475.
31. Binks B.P., Lumsdon S.O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size // Langmuir. 2001. Vol. 17. No. 7. P. 4540–4547.

32. Horozov T. Foams and foam films stabilised by solid particles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 13. No. 3. P. 134–140.
33. Horozov T.S., Binks B.P. Particle-Stabilized Emulsions: A Bilayer or a Bridging Monolayer? // *Angew. Chem.* 2006. Vol. 118. P. 787–790.
34. Midmore B.R. Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion // *Colloids Surf., A.* 1998. Vol. 132. P. 257–265.
35. Vignati E., Piazza R., Lockhart T.P. Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion // *Langmuir.* 2003. Vol. 19. No. 17. P. 6650–6656.
36. French D.J., Taylor P., Fowler J., Clegg P.S. Making and breaking bridges in a Pickering emulsion // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 441. P. 30–38.
37. Frelichowska J., Bolzinger M.-A., Chevalier Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 351. P. 348–356.
38. Arditty S., Whitby C.P., Binks B.P., Schmitt V., Leal-Calderon F. Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions // *Eur. Phys. J. E.* 2003. Vol. 11. P. 273–281.
39. Wiley R.M., Limited coalescence of oil droplets in coarse oil-in-water emulsions // *J. Colloid Sci.* 1954. Vol. 9. P. 427–437.
40. Juárez A., Whitby C.P. Oil-in-water Pickering emulsion destabilisation at low particle concentrations // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 368. P. 319–325.
41. Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. No. 1. С. 3-14.
42. Binks B.P., Kirkland M. Interfacial structure of solid-stabilised emulsions studied by scanning electron microscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4. P. 3727–3733.
43. Destribats M., Ravaine S., Heroguez V., Leal-Calderon F., Schmitt V. Outstanding stability of poorly-protected Pickering emulsions // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 2010. Vol. 137. P. 13–18.

44. Wang H., Hobbie E.K. Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. No. 8. P. 3091–3093.
45. Binks B.P., Whitby C.P. Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: aspects of emulsification // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 1130–1137.
46. Loudet J.C., Alsayed A.M., Zhang J., Yodh A.G. Capillary interactions between anisotropic colloidal particles // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. P. 1-4.
47. Madivala B., Vandebril S., Fransaer J., Vermant J. Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions // *Soft Matter*. 2009. Vol. 5. P. 1717-1727.
48. BS ISO, (1999). 13794: Ambient air-Determination of asbestos fibres-Indirect transfer transmission electron microscopy method. British Standards Institution.
49. Basavaraj M. G., Fuller G.G., Fransaer J., Vermant J. Packing, flipping, and buckling transitions in compressed monolayers of ellipsoidal latex particles // *Langmuir*. 2006. Vol. 22. No. 15. P. 6605-6612.
50. Donev A., Cisse I., Sachs D., Variano E.A., Stillinger F.H., Connelly R., Torquato S., Chaikin P.M. Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids // *Science*. 2004. Vol. 303. P. 990-993.
51. Folter J.W.J., Hutter E.M., Castillo S.I.R., Klop K.E., Philipse A.P., Kegel W.K. Particle shape anisotropy in Pickering emulsions: cubes and peanuts // *Langmuir*. 2013. Vol. 30. No. 4. P. 955-964.
52. Tu F., Lee D. Shape-changing and amphiphilicity-reversing Janus particles with pH responsive surfactant properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. No. 28. P. 9999-10006.
53. Aveyard R., Clint J.H., Nees D., Paunov V.N. Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/Water and Octane/Water Interfaces // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. No. 4. P. 1969-1979.
54. Horozov T.S., Aveyard R., Clint J.H., Binks B.P. Order-Disorder Transition in Monolayers of Modified Monodisperse Silica Particles at the Octane-Water Interface // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. No. 7. P. 2822-2829.
55. Robinson D.J., Earnshaw J.C. Initiation of Aggregation in Colloidal Particle Monolayers // *Langmuir*. 1993. Vol. 9. No. 5. P. 1436-1438.

56. Martinez-López F., Cabrerizo-Vilchez M.A., Hidalgo-Álvarez R.J. Colloidal Interaction at the Air–Liquid Interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 232. P. 303-310.
57. Ashby N.P., Binks B.P. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 5640-5646.
58. Yang F., Liu S., Xu J., Lan Q., Wei F., Sun D. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 302. P. 159–169.
59. Wu W., Giese R.F., Jr., Oss C.J. Linkage between ζ -potential and electron donicity of charged polar surfaces 1. Implications for the mechanism of flocculation of particle suspensions with plurivalent counterions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1994. Vol. 89. P. 241-252.
60. Lan Q., Liu C., Yang F., Liu S., Xu J., Sun D. Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 310. No. 1. P. 260–269.
61. Binks B.P., Rodrigues J.A. Inversion of emulsions stabilized solely by ionizable nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. No. 3. P. 441–444.
62. Katepalli H., John V.T., Tripathi A., Bose A. Microstructure and rheology of particle stabilized emulsions: Effects of particle shape and inter-particle interactions // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 485. P. 11-17.
63. Bykov A.G., Noskov B.A., Loglio G., Lyadinskaya V.V., Miller R. Dilational surface elasticity of spread monolayers of polystyrene microparticles // *Soft Matter.* 2014. Vol. 10. No. 34. P. 6499-6505.
64. Horozov T., Binks B.P., Gottschalk-Gaudig T. Effect of electrolyte in silicone oil-in-water emulsions stabilised by fumed silica particles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 6398–6404.
65. Griffith C., Daigle H. Manipulation of Pickering emulsion rheology using hydrophilically modified silica nanoparticles in brine // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 509. P. 132–139.

66. Solans C., Sole I. Nano-emulsions: Formation by low-energy methods // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 17. P. 246-254.
67. Izquierdo P., Feng J., Esquena J., Tadros Th. F., Joseph C. Dederen J.C., Garcia M.J., Azemar N., Solans C. The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 285. P. 388–394.
68. Аршакян Г.А., Задымова Н.М. Влияние липофильного лекарственного вещества фелодипина на образование наноземульсий при инверсии фаз, инициируемой изменением температуры // *Коллоидный журнал.* 2016. Т. 78. No. 6. С. 688–699.
69. Sharma T., Kumar G.S., Chon B.H., Sangwai J.S. Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2015. Vol. 22. P. 324–334.
70. Espinosa D., Caldelas F., Johnston K., Bryant S.L., Chun H. Nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foams for potential mobility control applications // *SPE Oil Recovery Symposium.* 2010.
71. Hunter T.N., Wanless E.J., Jameson G.J., Pugh R.J. Non-ionic surfactant interactions with hydrophobic nanoparticles: Impact on foam stability // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2009. Vol. 347. P. 81-89.
72. Hunter T.N., Wanless E.J., Jameson G.J. Effect of esterically bonded agents on the monolayer structure and foamability of nano-silica // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2009. Vol. 334. P. 181-190.
73. Saleh N., Sarbu T., Sirk K., Lowry G.V., Matyjaszewski K., Tilton R.D. Oil-in water emulsions stabilized by highly charged polyelectrolyte-grafted silica nanoparticles // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. No. 22. P. 9873-9878.
74. Saigal T., Dong H., Matyjaszewski K., Tilton R.D. Pickering emulsions stabilized by nanoparticles with thermally responsive grafted polymer brushes // *Langmuir.* 2010. Vol. 26. No. 19. P. 15200-15209.

75. Worthen A.J., Bryant S.L., Chun H., Johnston K.P. Carbon dioxide-in-water foams stabilized with nanoparticles and surfactant acting in synergy // *AIChE Journal*. 2013. Vol. 59. No. 9. P. 3490-3501.
76. Balard H., Papirer E., Khalfi A., Barthel H. Trimethylchlorosilane modified silica surfaces: characterization by inverse gas chromatography using PDMS oligomers as probes // *Compos. Interfaces*. 1998. Vol. 6. No. 1. P. 19-25.
77. Binks B.P., Lumsdon S.O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. No. 23. P. 8622–8631.
78. Jiang L., Li S., Yu W., Wang J., Sun Q., Li Z. Interfacial study on the interaction between hydrophobic nanoparticles and ionic surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2016. Vol. 488. P. 20–27.
79. Dickson J.L., Binks B.P., Johnston K.P. Stabilization of carbon dioxide-in-water emulsions with silica nanoparticles // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. No. 19. P. 7976-7983.
80. Safouane M., Langevin D., Binks B.P. Effect of particle hydrophobicity on the properties of silica particle layers at the air-water interface // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. No. 23. P. 11546-11553.
81. Tyowua A.T., Yiase S.G., Binks B.P. Double oil-in-oil-in-oil emulsions stabilised solely by particles // *J. Colloid Interface Sci*. 2017. Vol. 488. P. 127-134.
82. Grate J.W., Warner M.G., Pittman J.W., Dehoff K.J., Wietsma T.W., Zhang C., Oostrom M. Silane modification of glass and silica surfaces to obtain equally oil-wet surfaces in glass-covered silicon micromodel applications // *Water Resour. Res*. 2013. Vol. 49. P. 4724-4729.
83. Sun Q., Li Z., Li S., Jiang L., Wang J., Wang P. Utilization of surfactant-stabilized foam for enhanced oil recovery by adding nanoparticles // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 2384-2394.
84. Sun Q., Li Z., Wang J., Li S., Li B., Jiang L., Wang H., Lü Q., Zhang C., Liu W. Aqueous foam stabilized by partially hydrophobic nanoparticles in the presence

- of surfactant // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. Vol. 471. P. 54-64.
85. Binks B.P., Rodrigues J.A., Frith W.J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. No. 7. P. 3626-3636.
 86. Binks B.P., Rodrigues J.A. Influence of surfactant structure on the double inversion of emulsions in the presence of nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009. Vol. 345. P. 195-201.
 87. Binks B.P., Rodrigues J.A. Double inversion of emulsions by using nanoparticles and a Di-Chain surfactant // *Angew. Chem*. 2007. Vol. 119. P. 5485-5488.
 88. Binks B.P., Isa L., Tyowua A.T. Direct measurement of contact angles of silica particles in relation to double inversion of pickering emulsions // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 4923-4927.
 89. Ahualli S., Iglesias G.R., Wachter W., Dulle M., Minami D., Glatter O. Adsorption of anionic and cationic surfactants on anionic colloids: supercharging and destabilization // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. P. 9182-9192.
 90. Biswal N.R., Rangera N., Singh J.K. Effect of different surfactants on the interfacial behavior of the n-hexane–water system in the presence of silica nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Vol. 120. No. 29. P. 7265-7274.
 91. Yazhgur P.A., Noskov B.A., Liggieri L., Lin S.Y., Loglio G., Miller R., Ravera F. Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9. No. 12. P. 3305-3314.
 92. Noskov B.A., Yazhgur P.A., Liggieri L., Lin S.Y., Loglio G., Miller R., Ravera F. Dilational rheology of spread and adsorbed layers of silica nanoparticles at the liquid-gas interface // *Colloid J*. 2014. Vol. 76. No. 2. P. 127-138.
 93. Ravera F., Santini E., Loglio G., Ferrari M., Liggieri L. Effect of nanoparticles on the interfacial properties of liquid/liquid and liquid/air surface layers // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. No. 39. P. 19543-19551.

94. Ravera F., Ferrari M., Liggieri L., Loglio G., Santini E., Zanobini A. Liquid–liquid interfacial properties of mixed nanoparticle–surfactant systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008. Vol. 323. P. 99-108.
95. Binks B.P., Rodrigues J.A. Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant induced nanoparticle flocculation // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. No. 14. P. 7436-7439.
96. Despert G., Oberdisse J. Formation of micelle-decorated colloidal silica by adsorption of nonionic surfactant // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. P. 7604-7610.
97. Zhang S., Sun D., Dong X., Li C., Xu J. Aqueous foams stabilized with particles and nonionic surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008. Vol. 324. No. 1–3. P. 1–8.
98. Pichot R., Spyropoulos F., Norton I.T. Competitive adsorption of surfactants and hydrophilic silica particles at the oil–water interface: Interfacial tension and contact angle studies // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 377. P. 396-405.
99. Portet F., Desbene P. L., Treiner C. Adsorption isotherms at a silica/water interface of the oligomers of polydispersed nonionic surfactants of the alkylpolyoxyethylated series // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 194. P. 379-391.
100. Portet F., Desbene P.L., Treiner C. Polydispersity of a non-ionic surfactant as related to its adsorption characteristics on porous silica particles in water // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. Vol. 208. P. 415-421.
101. Ma H., Luo M., Dai L.L. Influences of surfactant and nanoparticle assembly on effective interfacial tensions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. Vol. 10. P. 2207–2213.
102. Lacava J., Ouali A., Raillard B., Kraus T. On the behaviour of nanoparticles in oil-in water emulsions with different surfactants // *Soft Matter*. 2014. Vol. 10. P. 1696–1704.
103. Liu K., Jiang J., Cui Z., Binks B.P. pH-responsive pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles in combination with a conventional zwitterionic surfactant // *Langmuir*. 2017. Vol. 33. P. 2296–2305.

104. Binks B.P., Philip J., Rodrigues J.A. Inversion of silica-stabilized emulsions induced by particle concentration // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. No. 8. P. 3296–3302.
105. Aqil A., Vasseur S., Duguet E., Passirani C., Benoît J.P., Jérôme R., Jérôme C. Magnetic nanoparticles coated by temperature responsive copolymers for hyperthermia // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 3352-3360.
106. Furukawa H., Shimojyo R., Ohnishi N., Fukuda H., Kondo A. Affinity selection of target cells from cell surface displayed libraries: a novel procedure using thermo-responsive magnetic nanoparticles // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003. Vol. 62. No. 5-6. P. 478-483.
107. Zoppe J.O., Venditti R.A., Rojas O.J. Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 369. P. 202-209.
108. Задымова Н.М. Коллоиднохимические аспекты трансдермальной доставки лекарств (обзор) // *Коллоидный журнал*. 2013. Т. 75. No. 5. С. 543-556.
109. Lu Y., Mei Y., Drechsler M., Ballauff M. Thermosensitive core–shell particles as carriers for Ag nanoparticles: modulating the catalytic activity by a phase transition in networks // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 813-816.
110. Zhang M., Liu L., Wu C., Fu G., Zhao H., He B. Synthesis, characterization and application of well-defined environmentally responsive polymer brushes on the surface of colloid particles // *Polymer*. 2007. Vol. 48. P. 1989-1997.
111. Zhao Y., Dan N., Pan Y., Nitin N., Tikekar R.V. Enhancing the barrier properties of colloidosomes using silica nanoparticle aggregates // *J. Food Eng.* 2013. Vol. 118. P. 421-425.
112. Rosenberg R.T., Dan N.R. Diffusion through colloidosome shells // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 354. P. 478-482.
113. Rosenberg R.T., Dan N.R. Controlling surface porosity and release from hydrogels using a colloidal particle coating // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 349. P. 498-504.

114. Simovic S., Hui H., Song Y., Davey A.K, Rades T., Prestidge C.A. An oral delivery system for indomethacin engineered from cationic lipid emulsions and silica nanoparticles // *J. Controlled Release*. 2010. Vol. 143. P. 367-373.
115. Ee S.L., Duan X., Liew J., Nguyen Q.D. Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method // *Chem. Eng. J.* 2008. Vol. 140. P. 626-631.
116. Thompson K.L., Williams M., Armes S.P. Colloidosomes: Synthesis, properties and applications // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 447. P. 217-228.
117. Cayre O.J., Noble P.F., Paunov V.N. Fabrication of novel colloidosome microcapsules with gelled aqueous cores // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 3351-3355.
118. Croll L.M., Stöver H.D.H. Formation of Tectocapsules by Assembly and Cross-linking of Poly(divinylbenzene-alt-maleic anhydride) Spheres at the Oil-Water Interface // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. P. 5918-5922.
119. Lawrence D.B., Cai T., Hu Z., Marquez M., Dinsmore A.D. Temperature-Responsive Semipermeable Capsules Composed of Colloidal Microgel Spheres // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. No. 2. P. 395–398.
120. Chen Y.H., Wang C.Y., Chen J.X., Liu X.X., Tong Z. Growth of Lightly Crosslinked PHEMA Brushes and Capsule Formation Using Pickering Emulsion Interface-Initiated ATRP // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2009. Vol. 47. No. 5. P. 1354-1367.
121. Rossier-Miranda F.J., Schroën C.G.P.H., Boom R.M. Colloidosomes: Versatile microcapsules in perspective // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009. Vol. 343. P. 43-49.
122. Laïb S., Routh A.F. Fabrication of colloidosomes at low temperature for the encapsulation of thermally sensitive compounds // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 317. No. 1. P. 121-129.
123. Hsu M.F., Nikolaidis M.G., Dinsmore A.D., Bausch A.R., Gordon V.D., Chen X., Hutchinson J.W., Weitz D.A. Self-assembled Shells Composed of Colloidal

- Particles: Fabrication and Characterization // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. No. 7. P. 2963-2970.
124. Li J., Stöver H.D.H. Pickering Emulsion Templated Layer-by-Layer Assembly for Making Microcapsules // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. No. 19. P. 15554-15560.
 125. Arumugam P., Patra D., Samanta B., Agasti S.S., Subramani C., Rotello V.M. Self-Assembly and Cross-linking of FePt Nanoparticles at Planar and Colloidal Liquid-Liquid Interfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. No. 31. P. 10046-10047.
 126. Chen T., Colver P.J., Bon S.A.F. Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 2286-2289.
 127. Cayre O.J., Biggs S. Hollow microspheres with binary porous membranes from solid-stabilised emulsion templates // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 2724-2728.
 128. Parthibarajan R., Reichel C.R., Gowrishankar N.L., Pranitha D. Colloidosomes drug delivery: a review // *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 2011. Vol. 1. P. 183-197.
 129. Danisco A.S, Vej E.R. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends // *Trends in Food Science & Technology*. 2004. Vol. 15. P. 330-347.
 130. Floyd J.A, Galperin A., Ratner B.D. Drug encapsulated polymeric microspheres for intracranial tumor therapy: A review of the literature // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2015. Vol. 91. P. 23-37.
 131. Barry P.G., Sebastian K.J., Richard F.B. Sunscreens // US Patent 2006134026. 2006.
 132. Dejmek P., Timgren A., Sjöö M., Rayner M. New particle stabilized emulsions and foams // EP Patent 2651243. 2018.
 133. Lin Z., Zhang Z., Li Y., Deng Y. Magnetic nano-Fe₃O₄ stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 288. P. 305-311.

134. Нуштаева А.В., Мельникова К.С., Просвирнина К.М. Применение золь-гель перехода в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами // *Фундаментальные исследования*. 2014. No. 8. С. 55-58.
135. Hong L., Jiang S., Granick S. Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity // *Langmuir*. 2006. Vol. 22. No. 23. P. 9495-9499.
136. Chen W., X. Liu X., Liu Y., Kim H.-I. Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization // *Colloid Polym Sci*. 2010. Vol. 288. P. 1393-1399.
137. Hecht L.L., Merkel T., Schoth A., Wagner C., Köhler K., Muñoz-Espí R., Landfester K., Schuchmann H.P. Emulsification of particle loaded droplets with regard to miniemulsion polymerization // *Chem. Eng. J*. 2013. Vol. 229. P. 206-216.
138. Fruijtier-Pölloth C. The toxicological mode of action and the safety of synthetic amorphous silica—A nanostructured material // *Toxicology*. 2012. Vol. 294. P. 61-79.
139. Chen F., Hableel G., Zhao E.R., Jokerst J.V. Multifunctional Nanomedicine with Silica: Role of Silica in Nanoparticles for Theranostic, Imaging, and Drug Monitoring // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 521. P. 261-279.
140. Tsai C.-P., Chen C.-Y., Hung Y., Chang F.-H., Mou C.-Y. Monoclonal antibody-functionalized mesoporous silica nanoparticles (MSN) for selective targeting breast cancer cells // *J. Mater. Chem*. 2009. Vol. 19. No. 32. P. 5737-5743.
141. Yang H., Zhuang Y., Hu H., Du X., Zhang C., Shi X., Wu H., Yang S. Silica-Coated Manganese Oxide Nanoparticles as a Platform for Targeted Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging of Cancer Cells // *Adv. Funct. Mater*. 2010. Vol. 20. No. 11. P. 1733-1741.
142. Zhu Y., Fujiwara M. Installing Dynamic Molecular Photomechanics in Mesopores: A Multifunctional Controlled-Release Nanosystem // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2007. Vol 46. No. 13. P. 2241-2244.

143. Lai J.P., Shah B.P., Garfunkel E., Lee K.-B. Versatile Fluorescence Resonance Energy Transfer-Based Mesoporous Silica Nanoparticles for Real-Time Monitoring of Drug Release // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. No. 3. P. 2741-2750.
144. Lee J.E., Lee N., Kim H., Kim J., Choi S.H., Kim J.H., Kim T., Song I.C., Park S.P., Moon W.K., Hyeon T. Uniform Mesoporous Dye-Doped Silica Nanoparticles Decorated with Multiple Magnetite Nanocrystals for Simultaneous Enhanced Magnetic Resonance Imaging, Fluorescence Imaging, and Drug Delivery // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. No. 2. P. 552-557.
145. Hockey J.A. The surface properties of silica powders // *Chem. and Ind.* 1965. No. 2. P. 57-63.
146. Lemoine C., Iekti P. Antiperspirant compositions comprising at least one dispersion of cationic colloidal silica particles, antiperspirant product, and cosmetic process for treating perspiration // US Patent 20070148113. 2007.
147. Parks G.A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems // *Chem. Rev.* 1965. Vol. 65. No. 2. P. 177–198.
148. Gmür T.A., Goel A., Brown M.A. Quantifying Specific Ion Effects on the Surface Potential and Charge Density at Silica Nanoparticle–Aqueous Electrolyte Interfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. P. 16617-16625.
149. Meeren P., Saveyn H., Kassa S.B., Doyen W., Leysen R. Colloid–membrane interaction effects on flux decline during cross-flow ultrafiltration of colloidal silica on semi-ceramic membranes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 1408-1412.
150. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. 2-е изд., М.: БИНОМ, 2012. 328 с.
151. Кройта Г.Р. Наука о коллоидах. Пер. с англ., М.: Изд. иностранной литературы, 1955. Т. 1. 538 с.
152. Allen L.H., Matijević E. Stability of Colloidal Silica // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. Vol. 31. No. 3. P. 287-296.

153. Vigil G., Xu Z., Steinberg S., Israelachvili J. Interactions of silica surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1994. Vol. 165. No. 2. P. 367-385.
154. Adler J.J., Rabinovich Y.I., Mouldgil B.M. Origins of the Non-DLVO Force between Glass Surfaces in Aqueous Solution // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 237. P. 249-258.
155. Lyklema J. The structure of the electrical double layer on porous surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1968. V. 18. No. 4. P. 341-348.
156. Tadros Th.F., Lyklema J. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations // *J. Electroanal. Chem.* 1968. Vol. 17. No. 3-4. P. 267-275.
157. Ahmad M.U., Xu X. *Polar Lipids: Biology, Chemistry, and Technology*. AOCS Press: Urbana, Illinois, 2015. pp. 544.
158. Haidar I., Harding I.H., Bowater I.C., Eldridge D.S., Charman W.N. The Role of Lecithin Degradation on the pH Dependent Stability of Halofantrine Encapsulated Fat Nano-Emulsions // *Int. J. Pharm.* 2017. Vol. 528. P. 524-535.
159. Ito E., Yip K.W., Katz D., Fonseca S.B., Hedley D.W., Chow S., Kelley S.O. Potential Use of Cetrimonium Bromide as an Apoptosis-Promoting Anticancer Agent for Head and Neck Cancer // *Mol. Pharmacol.* 2009. Vol. 76. No. 5. P. 969–983.
160. Akizuki Y., Yoshida M., N. Ishida, Oshiki T., Oshitani J. pH Effect on properties of surfactant-free oil-in-water emulsion prepared with oleic acid // *Chem. Lett.* 2014. Vol. 43. No. 5. P. 604–606.
161. Yabumoto D., Ota M., Sawai Y., Nishimoto S., Kameshima Y., Miyake M., Fujii E., Katsumata K. Underwater wettability of oleic acid on TiO₂ photocatalyst surface // *Colloids Surf., A*. 2018. Vol. 548. P. 32–36.
162. Morau D., Ahern S. Management of local anesthetic toxicity // *International anesthesiology clinics*. 2010. Vol. 48. No. 4. P. 117-140.
163. Partownavid P., Umar S., Li J., Rahman S., Eghbali M. Fatty acid oxidation and calcium homeostasis are involved in the rescue of bupivacaine induced

- cardiotoxicity by lipid emulsion in rats // *Critical care medicine*. 2012. Vol. 40. No. 8. P. 2431-2437.
164. Choi J., Choi S.Q., Park K., Han Y., Kim H. Flotation behaviour of malachite in mono- and di-valent salt solutions using sodium oleate as a collector // *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 146. P. 38-45.
165. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe₃O₄ nanoparticles obtained by ageing method // *Colloids Surf., A*. 2016. Vol. 509. P. 229-234.