

УДК 544.773.32

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА ГЕТЕРОАГРЕГАТАМИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ И НАНОЧАСТИЦ SiO_2

© 2023 г. К. В. Паламарчук^{1, *}, Н. П. Паламарчук^{1, 2}, Т. В. Букреева^{1, 3}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”,
Институтский переулок, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kyp1239@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Исследована стабилизация эмульсий Пикеринга смесями одноименно и разноименно заряженных детонационных наноалмазов и наночастиц диоксида кремния. Методом динамического светорассеяния изучено влияние рН и массового соотношения частиц на размер и ζ -потенциал агрегатов. Показано и теоретически обосновано формирование гетероагрегатов из смесей одноименно заряженных наночастиц и эффективная стабилизация ими капель додекана. Получены субмикронные капли эмульсии Пикеринга, стабилизированные смесями противоположно заряженных наночастиц кремнезема и детонационных наноалмазов.

DOI: 10.31857/S0023291223600347, EDN: ENTBIM

ВВЕДЕНИЕ

Стабилизацию эмульсий твердыми частицами изучали еще в начале XX века [1, 2]. В последние десятилетия интерес к таким системам, называемым эмульсиями Пикеринга, существенно возрос, что связано с перспективностью их применения в пищевой промышленности [3], косметике [4], фармацевтике [5, 6]. Самоорганизация наночастиц на границе раздела фаз масло–вода или вода–масло позволяет инкапсулировать активный компонент в оболочку из частиц и использовать капли эмульсии, например, в качестве носителя лекарственного вещества. При этом эмульсии Пикеринга устойчивы к коалесценции за счет минимизации общей межфазной энергии в результате адсорбции частиц на фазовой границе двух несмешивающихся жидкостей и формирования структурно-механического барьера.

Широко распространенными стабилизаторами эмульсий Пикеринга для биомедицинских применений стали неорганические наночастицы SiO_2 и TiO_2 [5, 7], а также органические частицы целлюлозы, крахмала, хитозана и ПЛГА [6]. В качестве перспективного наноматериала для стабилизации эмульсий Пикеринга можно рассматривать детонационные наноалмазы (ДНА). Это связа-

но с сочетанием уникальных свойств ДНА: малого размера (≈ 5 нм), монодисперсности, биосовместимости, возможности устойчивой флуоресценции и разнообразного химического состава поверхности [8, 9]. Несмотря на большое количество работ по созданию и изучению эмульсий Пикеринга, всего несколько исследований посвящены стабилизации эмульсий детонационными наноалмазами [10–12]. Маас и его коллеги впервые использовали ДНА для формирования капсул на основе эмульсий Пикеринга [10]. Методами поверхностной реологии было продемонстрировано, что при взаимодействии одноименно заряженных ДНА и ПАВ на границе раздела декан–вода формируется стабильная пленка из наночастиц. В то же время в случае противоположно заряженных ДНА и ПАВ происходит спонтанная агрегация, что делает невозможным получение капсул с оболочкой из наноалмазов. В работе [11] микронные капли эмульсий Пикеринга стабилизировали агрегатами детонационных наноалмазов. Авторы показали, что концентрированные эмульсии демонстрируют сочетание свойств коллоидных гелей и классических эмульсий. Одна из последних работ посвящена стабилизации прямых эмульсий подсолнечного масла карбоксилированными детонационными наноалмазами [12]. В этом исследовании

довании субмикронные капли эмульсий получены без добавления ПАВ в сильнощелочных средах ($\text{pH} > 10$), несмотря на то, что при росте pH ДНА становятся более гидрофильными. Эффект стабилизации эмульсий при высоких значениях pH авторы объясняют омылением подсолнечного масла. Образовавшиеся при омылении анионные остатки модифицируют поверхность ДНА, делая ее более гидрофобной, что способствует адсорбции ДНА на поверхности капель масла.

Для биомедицинских применений предпочтительно формировать капсулы субмикронного размера, который необходим, например, при их использовании в качестве средств доставки лекарств с током крови. Как видно из рассмотренных выше работ по стабилизации эмульсий детонационными наноалмазами, для получения субмикронных капсул требуется либо агрессивная среда, либо присутствие в системе поверхностно-активных веществ, что может повысить токсичность конечного продукта. В нашей предыдущей работе [13] для создания субмикрочапсул с оболочкой на основе ДНА предложено использовать другой подход к стабилизации эмульсий Пикеринга, который до тех пор не применяли к детонационным наноалмазам — формирование гетероагрегатов. Такой подход представляет собой альтернативу использования ПАВ, часто нежелательных для биомедицинских применений. Впервые этот способ был описан Бинксом и его коллегами в работе по стабилизации прямой эмульсии додекана смесями противоположно заряженных наночастиц SiO_2 [14]. Было показано, что агрегирование наночастиц одного типа с другими обеспечивает необходимую для адсорбции на границе раздела фаз смачиваемость частиц за счет компенсации их заряда в агрегате. Этот подход использовали также для стабилизации эмульсий смесями наночастиц магнетита и диоксида кремния [15]. При этом удалось получить кинетически устойчивые эмульсии за счет формирования геля из частиц. Ранее мы сообщали о стабилизации эмульсий додекана [16] и соевого масла [13] смесью одноименно заряженных наночастиц SiO_2 и ДНА для формирования мультифункциональных капсул, однако при этом агрегирование наночастиц в системе детально не исследовалось. В этой работе изучена возможность формирования гетероагрегатов в смесях одноименно и разноименно заряженных наночастиц SiO_2 и детонационных наноалмазов для создания эмульсий Пикеринга с регулируемым размером капель дисперсной фазы без использования ПАВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали золи наночастиц диоксида кремния (30 мас. %): положительно заряженных наночастиц SiO_2 с оболочкой из Al_2O_3 (Ludox CL,

(LCL)) и отрицательно заряженных наночастиц SiO_2 (Ludox SM (LSM)). По данным просвечивающей электронной микроскопии диаметр наночастиц составляет 16 ± 2 и 6 ± 1 нм соответственно. Детонационные наноалмазы представляли собой карбоксилированные углеродные наночастицы со средним размером 5 нм (данные динамического рассеяния света согласно паспорту продукта Sigma-Aldrich), исходный золь имел концентрацию 10 мг/мл. В качестве дисперсной фазы эмульсии использовали углеводород — додекан (99%). Все реактивы были производства Sigma-Aldrich. В экспериментах использовали воду, очищенную по технологии Milli-Q.

Для получения эмульсий в качестве водной фазы использовали золь наночастиц кремнезема или золь ДНА, разбавленные деионизированной водой до концентрации 0.25 мас. % в 1 мл, либо дисперсию смеси наночастиц кремнезема и ДНА с различной долей наноалмазов при общей концентрации наночастиц 0.25 мас. % в 1 мл. Дисперсию смеси наночастиц получали добавлением исходного золя ДНА в золь LCL или LSM, разбавленный деионизированной водой в соответствии с конечной концентрацией. pH дисперсионной среды регулировали введением 0.1 М водных растворов NaOH или HCl . Далее приливали додекан к дисперсии частиц в соотношении 1/9 и полученную смесь эмульгировали на ультразвуковом гомогенизаторе Hielscher UP400S при амплитуде 20% в течение 2 мин.

Гидродинамический размер и ζ -потенциал наночастиц, агрегатов и капель эмульсии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Энергию парного взаимодействия наночастиц (U) рассчитывали по классической теории Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека (ДЛФО) [17, 18]:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h). \quad (1)$$

Расчет энергии электростатического взаимодействия между частицами проводили по формуле [19]:

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

где r_1, r_2 — радиусы частиц, нм; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума Ф/м; k — константа Больцмана, Дж/К; T — температура, К; h — расстояние между частицами, нм; χ — параметр Дебая, nm^{-1} ; γ_1, γ_2 — потенциалы частиц, которые рассчитываются по следующей формуле:

$$\gamma_i = \frac{1 - \exp\left(-\frac{zF\zeta_i}{2RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{zF\zeta_i}{2RT}\right)}, \quad (3)$$

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

Расчет межмолекулярного взаимодействия проводили по формуле [20]:

$$U_m(h) = -\frac{A_{131}}{6} \left(\frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h} + \frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 4r_1r_2} + \ln \left(\frac{h^2 + 2r_1h + 2r_2h}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 4r_1r_2} \right) \right). \quad (4)$$

Общую константу Гамакера для взаимодействия двух частиц разной природы брали как [21]:

$$A_{132} = \sqrt{A_{131}A_{232}}, \quad (5)$$

где A_{131} и A_{232} – постоянные Гамакера для фаз 1 и 2, взаимодействующих в воде (фаза 3). Константы Гамакера для частиц одной природы в воде брали из статьи [22].

Оптические изображения эмульсий получены на инвертированном оптическом микроскопе Eclipse Ti-S (Nikon) с увеличением $\times 400$.

Морфологию микрокапсул оценивали методом крио-растровой электронной микроскопии (крио-РЭМ) с использованием электронно-ионного микроскопа Versa 3D (Thermo Fisher Scientific), оснащенного системой PP3010T (Quorum Technologies). Растровые изображения были получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 0.28 нА (10 кВ и 93 пА). Для выявления дополнительных морфологических признаков образцы подвергали процедуре сублимации при температуре -60°C в течение 15 мин в крио-РЭМ-камере.

Для получения гистограмм распределения капель дисперсной фазы эмульсии по размеру проводили обработку изображений оптической микроскопии с подсчетом не менее 200 объектов. Средний диаметр рассчитывали по формуле:

$$\bar{d} = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

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

Коэффициент полидисперсности был рассчитан по формуле:

$$k = \frac{D_{[v.90]} - D_{[v.10]}}{D_{[v.50]}}, \quad (7)$$

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

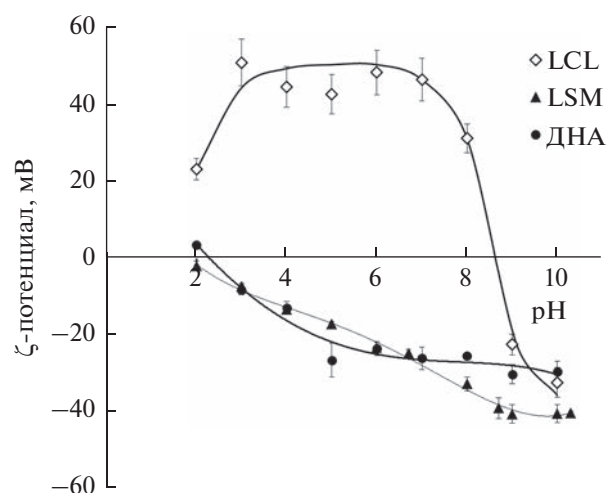


Рис. 1. Зависимости ζ -потенциала частиц LSM, LCL и ДНА от pH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки взаимодействия наночастиц сначала определяли зависимость их ζ -потенциала от pH среды (рис. 1). Наночастицы LCL имеют изоэлектрическую точку примерно при pH 8.5, где с ростом pH происходит смена знака ζ -потенциала частиц с положительного на отрицательный. Наночастицы LSM в диапазоне pH от 2 до 10 не перезаряжались и имели отрицательный ζ -потенциал, который снижался по модулю при переходе из щелочной среды в более кислую. При pH 2 наночастицы обладали небольшим отрицательным ζ -потенциалом (-2.2 мВ). Карбоксилированные детонационные наноалмазы так же, как и наночастицы LSM, были преимущественно отрицательно заряжены в широком диапазоне pH. Однако при pH 2 дисперсионной среды ДНА перезаряжались и имели небольшой положительный ζ -потенциал ($+3.1$ мВ).

Стабилизация эмульсий одноименно заряженными наночастицами

Для выбора условий формирования гетероагрегатов из одноименно заряженных наночастиц LSM и ДНА использовали теорию устойчивости коллоидных систем ДЛФО, в которой учитывали электростатическое отталкивание $U_e(h)$ и вандерваальсово притяжение между частицами $U_m(h)$ (формула (1)). Из теоретических расчетов были построены потенциальные кривые взаимодействия между частицами (рис. 2). На рис. 2 видно, что при pH 4 дисперсионной среды на кривой присутствует небольшой потенциальный барьер в размере 0.3 кТ, который меньше энергии броуновского движения частиц и не должен препятствовать формированию гетероагрегатов [23].

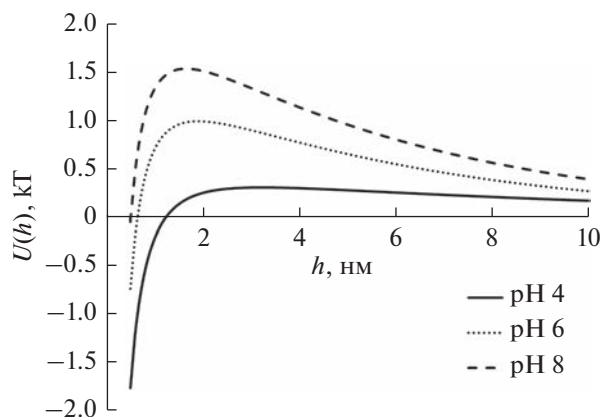


Рис. 2. Зависимость энергии парного взаимодействия наночастиц LSM и ДНА от расстояния между частицами при различном pH.

Рост pH дисперсионной среды приводит к росту потенциального барьера, так как ζ -потенциал наночастиц кремнезема и ДНА увеличивается по модулю, вследствие чего растет и электростатическое отталкивание между частицами.

Методом ДРС было показано, что при pH 4 в смеси ДНА и LSM наиболее крупные агрегаты (160 нм) формируются при массовой доле ДНА 0.11 (рис. 3а). При меньшей доле ДНА, по-видимому, их концентрации недостаточно для существенной гомоагрегации и высока вероятность взаимодействия наноалмазов с наночастицами SiO_2 . Массовая доля ДНА 0.11 соответствует такому соотношению частиц, при котором гомоагрегация ДНА еще не велика и образуются гетероагрегаты. Дальнейшее увеличение массовой доли ДНА до 0.33, вероятно, приводит к конкуренции процессов гомоагрегации ДНА и гетероагрегации частиц, что способствует снижению размеров агрегатов до 70 нм (рис. 3а). Последующее снижение концентрации наночастиц SiO_2 и увеличение концентрации ДНА в смеси способствуют росту агрегатов ДНА. Средний размер агрегатов ДНА в отсутствие наночастиц LSM составил 140 нм.

При увеличении pH дисперсионной среды размер агрегатов наночастиц снижался со 160 до 36 нм при массовой доле ДНА в смеси 0.11 (рис. 3б), а их ζ -потенциал падал до значения -47 мВ при pH 10 (рис. 3в). Снижение размеров агрегатов при росте pH обусловлено наличием потенциального барьера, соизмеримого или больше 1 кТ (рис. 2), который препятствует гетероагрегации.

Следовательно, гетероагрегаты преимущественно формируются при содержании ДНА в смеси частиц до 33 мас. % и pH дисперсионной среды 4.

Детонационные наноалмазы способны без наночастиц SiO_2 стабилизировать эмульсии додекана. Так, при pH дисперсионной среды 4 ДНА фор-

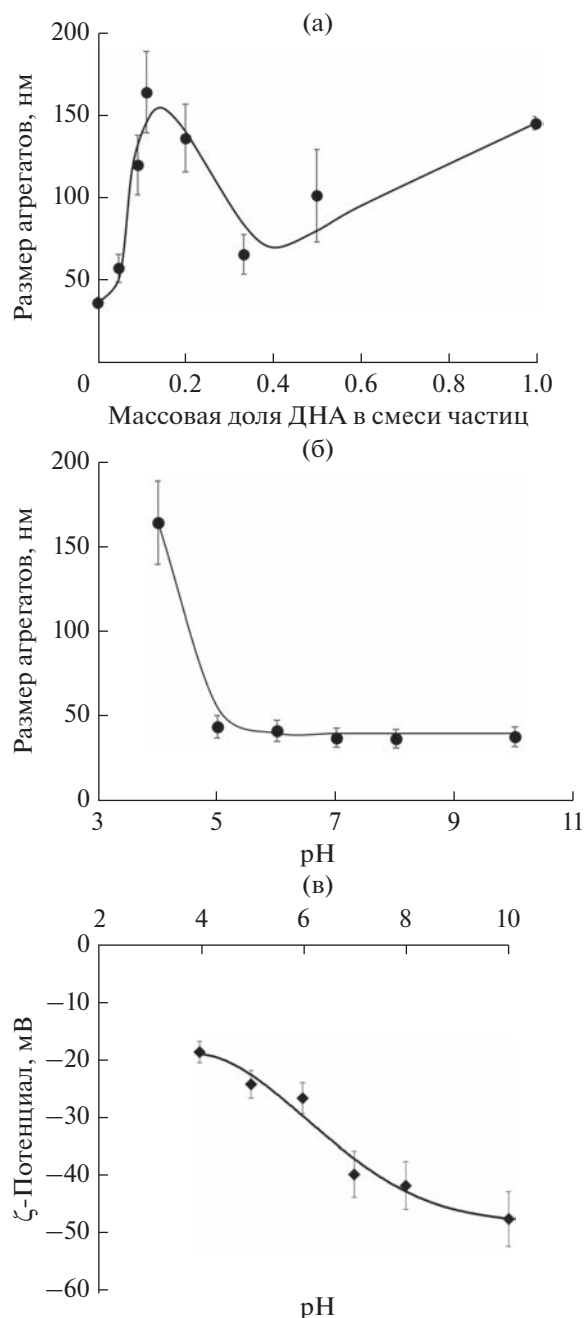


Рис. 3. Зависимости размеров агрегатов ДНА/LSM (по данным ДРС) от массовой доли ДНА в смеси частиц, pH 4 (а) и от pH дисперсионной среды, массовая доля ДНА 0.11 (б); (в) зависимость ζ -потенциала гетероагрегатов от pH дисперсионной среды, массовая доля ДНА 0.11.

мируют устойчивые к коалесценции капли эмульсии со средним диаметром 3.2 мкм. При pH 6 ДНА стабилизировали эмульсии со средним размером капель 1.9 мкм, однако, данная система была неустойчива к коалесценции, и через сутки средний диаметр капель составил 4.2 мкм, также наблюдалось выделение масла. Низкая ста-

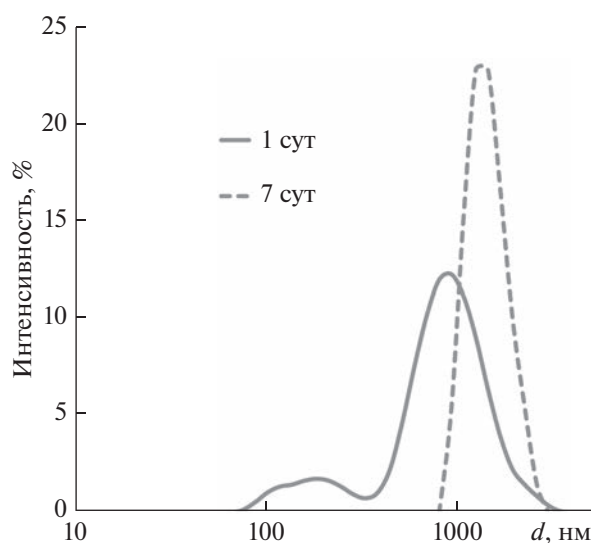


Рис. 4. Распределение интенсивности рассеянного света от размера капель эмульсии, стабилизированных ДНА при pH 8.

бильность к коалесценции обусловлена тем, что с ростом pH дисперсионной среды карбоксилированные ДНА становятся более гидрофильными [12], что не позволяет получить плотный структурно-механический барьер, препятствующий слиянию капель масла. Однако, несмотря на повышение гидрофильности адсорбция возможна за счет вандерваальсового взаимодействия между каплями масла и ДНА [24]. В дисперсионной среде с pH 8 по данным ДРС (рис. 4) формировались капли эмульсии субмикронного и микронного размера, но в течение 7 суток они претерпевали коалесценцию с увеличением среднего размера до 1.6 мкм. Мы предполагаем, что снижение размера капель дисперсной фазы эмульсии при повышении pH обусловлено ростом значения дзета-потенциала наноалмазов (рис. 1), приводящим к дополнительному отталкиванию между каплями масла после адсорбции ДНА на поверхности раздела фаз масло–вода.

Наночастицы LSM стабилизируют эмульсию додекана только в кислой среде, где ζ -потенциал частиц лежит в диапазоне примерно от -2 до -20 мВ (рис. 1), а средний размер агрегатов по данным ДРС не ниже 30 нм. При этом формируются крупные капли дисперсной фазы (рис. 5а), и с течением времени наблюдается выделение масла. Ранее нами было показано [16], что добавление ДНА к наночастицам LSM позволяет стабилизировать устойчивые эмульсии Пикеринга при pH 4. Снижение размеров и полидисперсности капель додекана происходит до массовой доли ДНА 0.11 [16]. Результаты настоящей работы показывают, что стабилизация системы в этих условиях обусловлена формированием гетероагрегатов наибольшего размера (рис. 3а). Крупные агрега-

ты менее подвержены десорбции с границы раздела фаз, что позволяет им формировать устойчивую оболочку из частиц на каплях эмульсии, препятствуя слиянию капель масла [25]. Размер капель дисперсной фазы эмульсии составил 2.5 мкм (рис. 5б), а коэффициент полидисперсности — 0.8. Дальнейшее увеличение массовой доли ДНА до 0.33 способствовало снижению размеров гетероагрегатов (рис. 3а), следовательно, это приводило к росту диаметра капель и их полидисперсности ввиду частичной коалесценции (рис. 5в). Несмотря на то, что последующее увеличение концентрации ДНА способствовало росту гомоагрегатов из наноалмазов, также наблюдалось увеличение диаметра капель додекана. Так как ДНА обладают ярко выраженной склонностью к агрегации за счет вандерваальсового притяжения [18], высокая концентрация наноалмазов на межфазной границе способствует агрегации капель эмульсии. Можно предположить, что при этом на поверхности капель масла отсутствует плотная упаковка частиц, соответственно агрегация капель масла приводит к частичной или полной коалесценции [26], что мы наблюдаем на рис. 5г.

Так как гетероагрегация ДНА и LSM энергетически менее выгодна при pH 6 и 8 (рис. 2), стабилизация эмульсии смесями частиц в этих условиях была неэффективна. До массовой доли ДНА 0.5 формировались капли эмульсий с высокой полидисперсностью и наблюдалось выделение масла. Последующее увеличение содержания ДНА в смеси частиц приводило к стабилизации эмульсий исключительно наноалмазами.

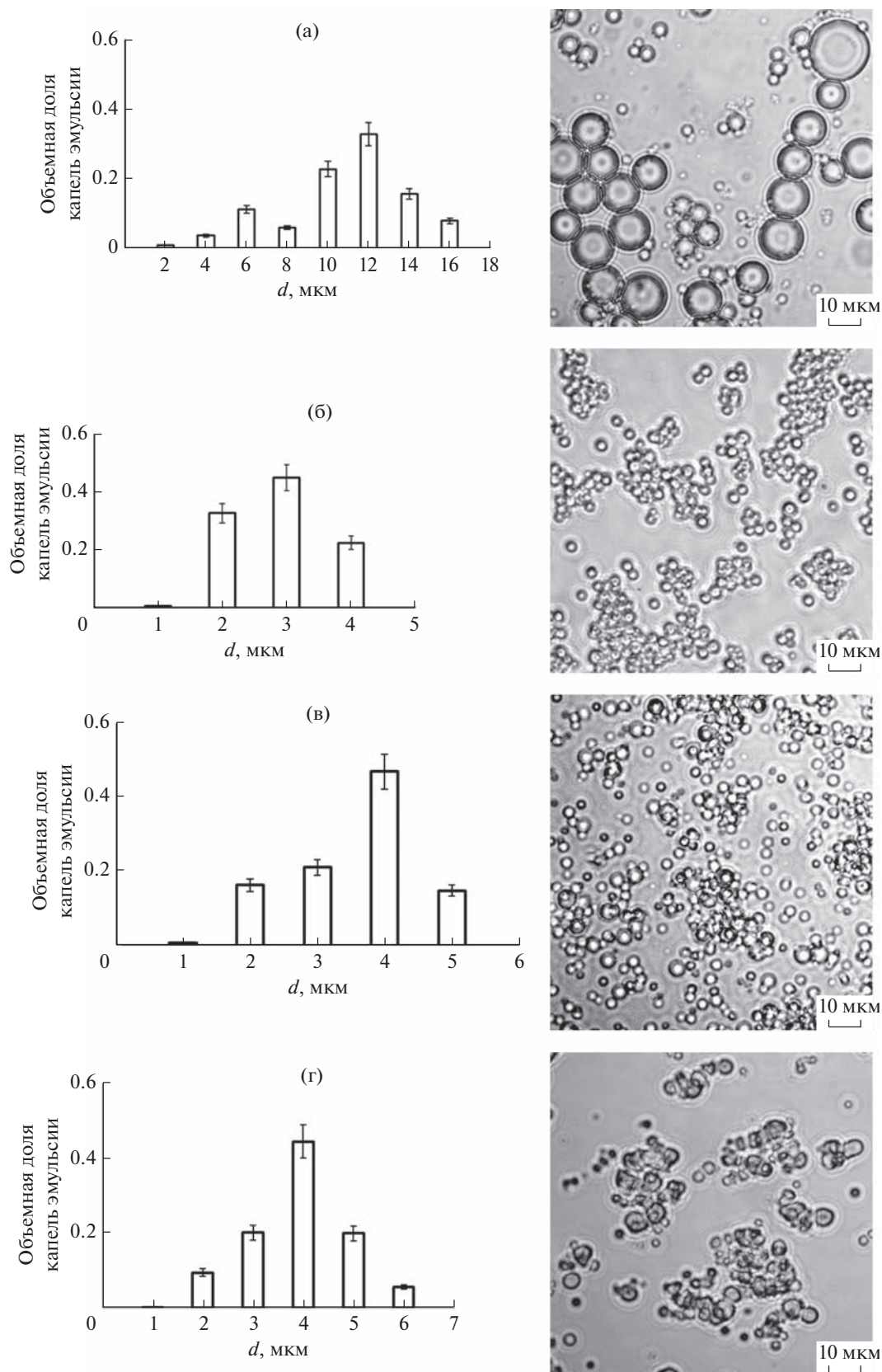


Рис. 5. Распределение по размерам (слева) и микрофотографии в водной субфазе при pH 4 (справа) капель эмульсий, стабилизированных только LSM (а), смесью наночастиц LSM и ДНА с массовой долей ДНА 0.11 (б) и 0.33 (в), только ДНА (г).

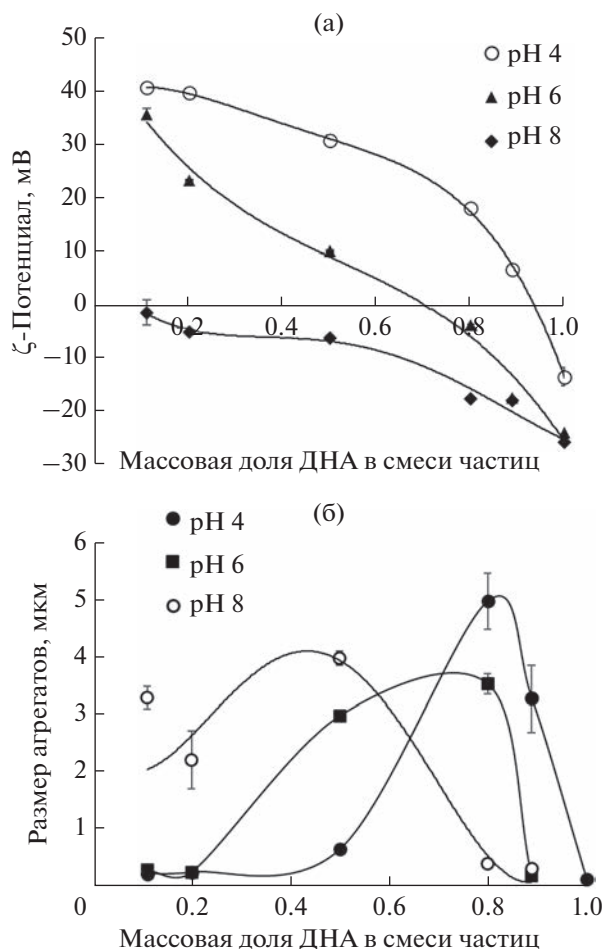


Рис. 6. Зависимости ζ -потенциала агрегатов ДНА/LCL (а) и их размеров (б) от массовой доли ДНА в смеси частиц при различном pH дисперсионной среды.

Стабилизация эмульсий разноименно заряженными наночастицами

Гетероагрегаты из разноименно заряженных наночастиц LCL и ДНА получали при pH 4–8, где частицы кремнезема и наноалмазов имели противоположный знак ζ -потенциала (рис. 1). Добавление ДНА к золю наночастиц SiO_2 приводило к снижению ζ -потенциала и росту агрегатов до полной компенсации заряда вблизи изоэлектрических точек (рис. 6). Дальнейший рост концентрации ДНА перезаряжал и снижал значение ζ -потенциала агрегатов и их размер. Так, при pH 4 максимальный размер гетероагрегатов (≈ 5 мкм) наблюдался при массовой доле ДНА в смеси частиц около 0.8 (рис. 6а) при изоэлектрической точке вблизи массовой доли 0.9 (рис. 6б).

Стабилизация эмульсий смесями разноименно заряженных наночастиц SiO_2 и ДНА позволяет формировать системы в более широком диапазоне pH (рис. 1). В кислой среде средний размер ка-

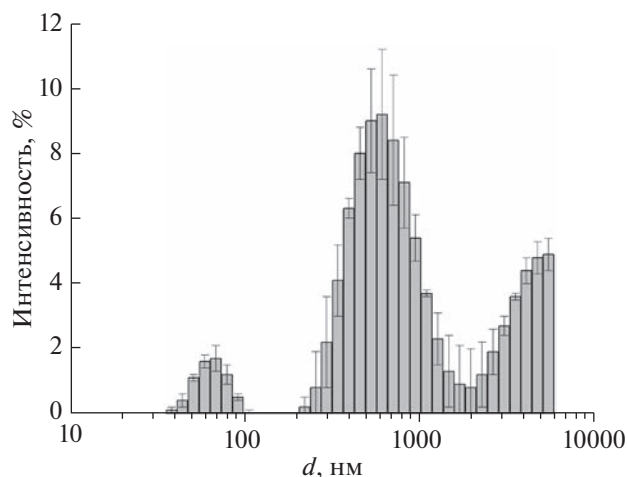


Рис. 7. Распределение интенсивности рассеянного света от размера капель дисперсной фазы эмульсии, стабилизированной смесью наночастиц LCL и ДНА (pH 6, массовая доля ДНА 0.89).

пель дисперсной фазы эмульсий, стабилизированных смесью ДНА и LCL, и их коэффициент полидисперсности снижался до массовой доли ДНА 0.5, при которой $d_{\text{ср}} = 2.3$ мкм (табл. 1). Дальнейшее увеличение ДНА в смеси частиц до 89 мас. % приводило к значительному росту размеров агрегатов (рис. 6б), которые стабилизировали более крупные капли со средним размером 4.4 мкм (табл. 1). Все эмульсии при pH 4 демонстрировали высокую полидисперсность.

При pH 6 с ростом содержания ДНА в смеси частиц до массовой доли 0.89 средний размер капель эмульсий снижался до субмикронного размера (табл. 1). Стабилизация субмикронных капель обусловлена небольшими агрегатами, средний размер которых не превышал 200 нм, а ζ -потенциал был равен -17.2 мВ (рис. 6а). По данным ДРС средний размер масляных капель эмульсии соответствовал 640 нм (рис. 7). Однако помимо масляных капель в системе присутствовали агрегаты наночастиц (пик в области 70 нм на рис. 7), которые не адсорбировались на поверхности капель масла, и крупные микронные капли, свидетельствующие о коалесценции (рис. 7). Несмотря на высокий по модулю ζ -потенциал капель (-46.4 мВ), система была неустойчивой, и за сутки средний размер капель дисперсной фазы увеличивался до 2 мкм.

В среде с pH 8 формировались капли эмульсии размером менее 2 мкм с коэффициентом полидисперсности не выше 0.7 (табл. 1). При этом диаметр масляных капель снижался с увеличением содержания ДНА в смеси частиц. Было показано, что при массовой доле ДНА 0.8, что соответствует формированию гетероагрегатов ДНА/LCL с диаметром около 400 нм и ζ -потенциалом -17.5 мВ (рис. 6), образуются эмульсии с субмикронным

Таблица 1. Средний размер капель дисперсной фазы эмульсий и коэффициент полидисперсности при разном рН и массовой доле ДНА в смеси частиц ДНА и LCL

рН	Массовая доля ДНА в смеси частиц	$d_{\text{ср}}$, мкм	Коэффициент полидисперсности
4	0.11	9.4	1.8
	0.2	6.6	1.4
	0.5	2.3	1.3
	0.8	3.3	1.6
	0.89	4.4	1.9
	1 (только ДНА)	3.2	1.3
6	0.11	5.3	1.1
	0.2	4.8	0.9
	0.5	4.1	0.8
	0.8	5.1	1.2
	0.89	<1 мкм	PDI 0.6
	1 (только ДНА)	2.1	0.8
8	0.11	1.9	0.7
	0.2	1.4	0.6
	0.5	1.2	0.6
	0.8	<1 мкм	PDI 0.3
	0.89	<1 мкм	PDI 0.6
	1 (только ДНА)	<1 мкм	PDI 0.4

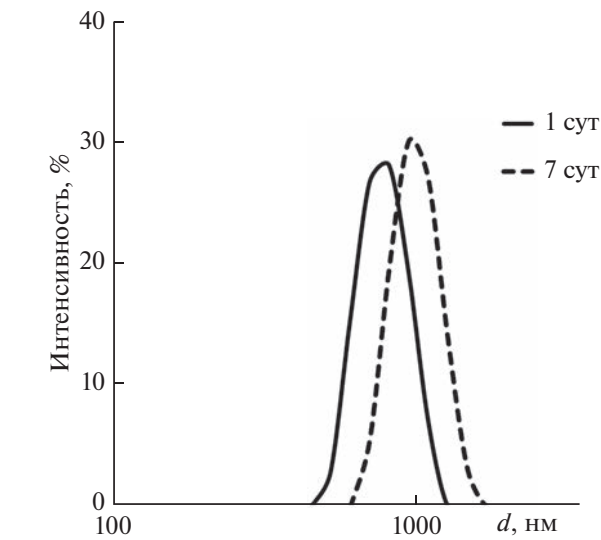


Рис. 8. Распределение интенсивности рассеянного света от размера капель дисперсной фазы эмульсии, стабилизированной смесью наночастиц LCL и ДНА (рН 8, массовая доля ДНА 0.8).

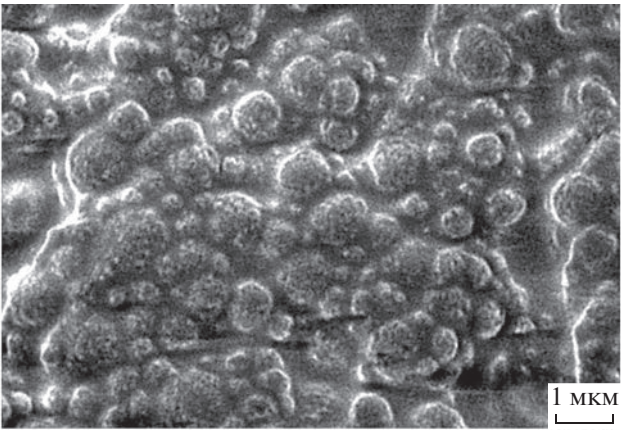


Рис. 9. Крио-РЭМ изображение капель эмульсии, стабилизированной при рН 6 смесью наночастиц LCL и ДНА с массовой долей ДНА 0.89.

размером масляных капель — средний гидродинамический диаметр составил 760 нм. Однако за неделю средний размер капель увеличился и составил уже 1.4 мкм (рис. 8). При массовой доле ДНА 0.89 средний размер масляных капель составил 863 нм, однако с течением времени эмульсия расслаивалась. На изображении эмульсии Пикеринга, полученном методом растровой крио-электронной микроскопии (рис. 9), видны капли размером примерно 1 мкм и менее, на поверхности которых просматриваются агрегаты наночастиц.

ВЫВОДЫ

В результате работы показано, что эмульсии Пикеринга могут быть эффективно стабилизированы гетероагрегатами детонационных наноалмазов и наночастиц SiO₂ как в случае разноименного заряда наночастиц, так и при их одноименном заряде. При этом преимущество использования гетероагрегатов заключается в возможности регулировки размеров капель эмульсии, в том числе продемонстрировано получение капель субмикронных размеров без использования ПАВ в мягких условиях (рН 6–8).

Смесь одноименно заряженных наночастиц SiO₂ и детонационных наноалмазов стабилизирует прямую эмульсию додекана за счет вандерваальсового взаимодействия между наночастицами при низком потенциальном барьере (много меньшем 1 кТ). Капли дисперсной фазы эмульсии наименьшего размера (2.5 мкм) получены в условиях формирования наиболее крупных гетероагрегатов (≈160 нм, рН 4).

При использовании смесей противоположно заряженных карбоксилированных наноалмазов и наночастиц SiO₂ с оболочкой из Al₂O₃ показана возможность создания эмульсий с субмикронным размером капель дисперсной фазы. При этом смесь должна содержать более 80 мас. % ДНА, что соответствует формированию гетероагрегатов со средним размером 200–400 нм и ζ-потенциалом около –17 мВ (рН 6–8). Однако субмикронные капли подвержены коалесценции, что требует дополнительной фиксации оболочки.

Представленные результаты расширяют потенциал возможных использований детонационных наноалмазов. Разработанные системы перспективны в качестве основы для создания мультифункциональных капсул–носителей гидрофобных биологически-активных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

При проведении исследований было использовано оборудование Ресурсных центров “Оптика” и “Нанозонд” КК НБИКС–пт НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and “suspensions” // Proc. R. Soc. London. 1903. V. 72. P. 156–164.
<https://doi.org/10.1098/rspl.1903.0034>
2. Pickering S.U. CXCVI.—Emulsions // J. Chem. Soc. Trans. 1907. V. 91. P. 2001–2021.
<https://doi.org/10.1039/CT9079102001>
3. Berton-Carabin C.C., Schroen K. Pickering emulsions for food applications: Background, trends, and challenges // Annu. Rev. Food Sci. Technol. 2015. V. 6. P. 263–297.
<https://doi.org/10.1146/annurev-food-081114-110822>
4. Guzman E., Ortega F., Rubio R.G. Pickering emulsions: A novel tool for cosmetic formulators // Cosmetics. 2022. V. 9. № 4. P. 68.
<https://doi.org/10.3390/cosmetics9040068>
5. Marto J., Ascenso A., Simoes S., Almeida A.J., Ribeiro H.M. Pickering emulsions: Challenges and opportunities in topical delivery // Expert Opin. Drug Deliv. 2016. V. 13. № 8. P. 1093–1107.
<https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1182489>
6. Albert C., Beladjine M., Tsapis N., Fattal E., Agnely F., Huang N. Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications // J. Control. Release 2019. V. 309. P. 302–332.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.003>
7. Rodriguez A.M.B., Binks B.P. Capsules from Pickering emulsion templates // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2019. V. 44. P. 107–129.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.09.006>
8. Вуль А.Я., Шендерова О.А. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2016.
9. Turcheniuk K., Mochalin V.N. Biomedical applications of nanodiamond (Review) // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 25. P. 252001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4>
10. Maas M., Bollhorst T., Zare R.N., Rezwan K. Diamondosomes: Submicron colloidosomes with nanodiamond shells // Part. Syst. Charact. 2014. V. 31. № 10. P. 1067–1071.
<https://doi.org/10.1002/ppsc.201400022>
11. Farias B.V., Brown D., Hearn A., Nunn N., Shenderova O., Khan S.A. Nanodiamond-stabilized Pickering emulsions: Microstructure and rheology // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 580. № 15. P. 180–191.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.030>
12. Huang Z., Jurewicz I., Munoz E., Garriga R., Keddie J.L. Pickering emulsions stabilized by carboxylated nanodiamonds over a broad pH range // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 608. P. 2025–2038.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.130>
13. Palamarchuk K.V., Borodina T.N., Kostenko A.V., Chesnokov Y.M., Kamyshinsky R.A., Palamarchuk N.P., Yudin E.B., Nikolskaya E.D., Yabbarov N.G., Molaeva M.R., Bukreeva T.V. Development of submicrocap-

- sules based on co-assembled like-charged silica nanoparticles and detonation nanodiamonds and polyelectrolyte layers // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 3. P. 575. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14030575>
14. *Binks B.P., Liu W., Rodrigues J.A.* Novel stabilization of emulsions via the heteroaggregation of nanoparticles // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 9. P. 4443–4446. <https://doi.org/10.1021/la800084d>
 15. *Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В.* Стабилизация прямых эмульсий наночастицами SiO_2 и Fe_3O_4 // *Коллоидн. журн.* 2018. Т. 80. № 3. С. 300–307. <https://doi.org/10.7868/S0023291218030060>
 16. *Palamarchuk K.V., Vantsyan M.A., Kamyshinsky R.A., González-Alfaro Y., Bukreeva T.V.* Multifunctional capsules with oil core and shells of SiO_2 nanoparticles, nanodiamonds and polyelectrolyte layers with Fe_3O_4 nanoparticles // *Int. J. Nanotechnol.* 2019. V.16. № 6–10. P. 510–521. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.106622>
 17. *Derjaguin B.V., Landau L.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes // *Acta Physicochim. URSS*. 1941. V. 14. P. 633–662.
 18. *Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948.
 19. *Petosa A.R., Jaisi D.P., Quevedo I.R., Elimelech M., Tufenkji N.* Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions environ // *Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 17. P. 6532–6549. <https://doi.org/10.1021/es100598h>
 20. *Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Ленинград: Химия, 1973.
 21. *Israelachvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. California: Academic Press, 2011.
 22. *Visser J.* On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants // *Advan. Colloid Interface Sci.* 1972. V. 3. № 4. P. 331–363. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(72\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0001-8686(72)85001-2)
 23. *Костин А.С., Кольцова Э.М.* К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 6. С. 647–651.
 24. *Facal P.M., Cheng C., Sedev R., Stocco A., Binks B.P., Wang D.* Van der Waals Emulsions: Emulsions stabilized by surface-inactive, hydrophilic particles via van der Waals attraction // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. № 30. P. 9510–9514. <https://doi.org/10.1002/anie.201805410>
 25. *Binks B.P.* Particles as surfactants — Similarities and differences // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2002. V. 7. № 1–2. P. 21–41. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
 26. *Pawar A.B., Caggioni M., Ergun R., Hartel R.W., Spicer P.T.* Arrested coalescence in Pickering emulsions // *Soft Matter*. 2011. V. 7. P. 7710–7716. <https://doi.org/10.1039/c1sm05457k>