

А. Р. Гатауллин, В. А. Абрамов, С. А. Богданова

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ И МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОМЕРА PNC-400

Ключевые слова: многослойный и малослойный графен, неионогенные поверхностно-активные вещества, адсорбция, дисперсии наночастиц, полимерные гели, вязкость, электропроводность.

Гелевые материалы активно применяются в медицинской практике и космецевтике как эффективные платформы для трансдермального переноса лекарственных препаратов и биологически активных веществ (БАВ) в организм человека. Их электрические и реологические характеристики могут быть существенно улучшены за счет введения графена и его равномерного распределения в объеме гелевой матрицы. В связи с этим целью данного исследования было получение стабильных дисперсий многослойного и малослойного графена и оценка их влияния на вязкость и электропроводность гелей, приготовленных на основе карбомера PNC-400. Введение графеновых наноматериалов в состав гелевых систем осуществлялось в форме водных дисперсий. Такие дисперсии получали методом ультразвуковой обработки исходного углеродного наноматериала в воде и в водных растворах неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ): оксиэтилированных высших жирных спиртов, Полосамера-184 и Твин-80. Установлено, что присутствие НПАВ в процессе ультразвукового диспергирования способствует росту оптической плотности суспензий многослойного графена в 2-3 раза. Адсорбционные взаимодействия между молекулами НПАВ и поверхностью графена исследовались с использованием тензиометрии. Реологические свойства полученных гелей изучали методом ротационной вискозиметрии. Показано, что добавление графеновых нанопластин приводит к повышению вязкости композиций. Электропроводность гелей оценивали кондуктометрическим методом; выявлено, что при увеличении концентрации графена удельная электропроводность возрастает в 1,2-2,4 раза относительно базовой композиции. В ходе работы было показано, что гелевые системы на основе карбомера PNC-400, модифицированные многослойным и малослойным графеном, могут рассматриваться как перспективные трансдермальные носители для доставки лекарственных средств и биологически активных веществ.

A. R. Gataullin, V. A. Abramov, S. A. Bogdanova

PREPARATION OF DISPERSIONS OF MULTILAYER AND FEW-LAYER GRAPHENES FOR THE MODIFICATION OF POLYMER GELS BASED ON CARBOMER PNC-400

Keywords: multilayer and few-layer graphene, nonionic surfactants, adsorption, nanoparticle dispersions, polymer gels, viscosity, electrical conductivity.

Gel-based systems are widely used in medicine and cosmeceutics as effective carriers for the transdermal delivery of therapeutic agents and biologically active substances (BAS) into the human body. The electrical and rheological properties of gels can be improved through the incorporation and uniform distribution of graphene within the gel matrices. In this regard, the aim of the present work was to obtain stable dispersions of multilayer and few-layer graphene for the modification of rheological properties and electrical conductivity of gel systems based on Carbomer PNC-400. The incorporation of multilayer and few-layer graphene into the gel matrices was carried out in the form of aqueous dispersions. Nanoparticle dispersions were prepared by ultrasonic treatment of the carbon nanomaterial in water and in aqueous solutions of nonionic surfactants: oxyethylated higher fatty alcohols, Poloxamer-184, and Tween-80. It was demonstrated that the addition of surfactants during ultrasonic treatment led to a 2-3-fold increase in the optical density of multilayer graphene dispersions. The adsorption interactions of nonionic surfactants with the graphene surface were studied by tensiometry. The rheological characteristics of the gel compositions were examined using rotational viscometry. It was found that the incorporation of graphene into the gel composition resulted in an increase in system viscosity. The electrical conductivity of the gel systems was investigated by conductometry. It was revealed that with increasing graphene content, the specific electrical conductivity of the gels increased by 1.2-2.4 times compared to the base composition. The results of this study demonstrated that gel systems containing multilayer and few-layer graphene are promising transdermal platforms for the delivery of pharmaceuticals and biologically active substances into the human body.

Введение

Полимерные гели широко применяются в медицине и фармацевтической отрасли как матрицы для доставки лекарственных препаратов и биологически активных веществ (БАВ) через кожные покровы человека [1].

Однако их использование в трансдермальных технологиях ограничивается трудностью регулирования скорости высвобождения действующих веществ. Одним из подходов к решению этой задачи является электрофоретический

перенос молекул лекарства из объема геля, интенсивность которого можно контролировать величиной приложенного электрического напряжения. При этом низкая собственная электропроводность гелей остается серьезным препятствием. Повысить проводимость возможно путем введения в гелевую систему химически инертных углеродных наночастиц [2, 3]. Перспективным для этих целей является графен, обладающий высокой электропроводностью, механической прочностью и большой удельной поверхностью – полезными свойствами для

модификации полимерных материалов, в том числе реологических и электропроводности полимерных гелей [4, 5].

В работах [6, 7] был получен гидрогель на основе полиакриловой кислоты, модифицированный графеном и восстановленным оксидом графена. Установлено, что включение графена в полимерную сетку способствует увеличению электропроводности материала и обеспечивает контролируемое высвобождение лекарственного вещества под воздействием приложенного электрического поля.

В работе [8] представлен сравнительный анализ гидрогелей, полученных на основе полиметакриловой кислоты и содержащих одинаковое количество (0,2 мг/мл) многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графена. Авторами было установлено, что гидрогели содержащие графен обладали более высокой степенью набухания и электропроводностью. Так же было показано, что интенсивность высвобождения при электрофорезе радиоактивно меченой сахарозы из гидрогелей содержащих графен в 2-3 раза выше, по сравнению с гидрогелями, содержащими МУНТ.

Использование графена при разработке новых медицинских материалов требует проведения токсикологических исследований, позволяющих оценить возможные риски его воздействия на организм человека. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению биосовместимости графена и его производных, сведения о его токсичности остаются неоднозначными [9]. Согласно результатам ряда исследований *in vitro* и *in vivo* [10, 11], графен, оксид графена и восстановленный оксид графена могут проявлять приемлемую биосовместимость, а их внедрение в гидрогелевые матрицы снижает прямое контактное влияние на кожные покровы [12].

Графен в гелевую матрицу целесообразно вводить в форме водных дисперсий. Однако его склонность к агрегации существенно затрудняет получение равномерного и высокодисперсного распределения наночастиц как в водных, так и в органических средах. Одним из эффективных способов решения этой проблемы является использование неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при ультразвуковой (УЗ) обработке углеродных наноструктур в водных растворах [13, 14].

Обзор научных публикаций показал, что влияние ультразвуковой обработки на процессы адсорбции неионогенных ПАВ на поверхности графена практически не изучено. До настоящего времени остается нерешенным вопрос о морфологии адсорбционного слоя молекул ПАВ, формирующегося на графеновых пластинах. При этом исследование особенностей взаимодействия поверхностно-активных веществ с углеродными наноструктурами может дать ценные сведения о механизмах стабилизации графеновых дисперсий, формируемых при ультразвуковом воздействии в жидких средах [15-17]. Недостаточно изучено совокупное влияние структуры ПАВ и графена на функциональные свойства гелевых систем. При этом

при разработке гелевых композиций допустимо использовать только неионогенные НПАВ с высокой дерматологической безопасностью, применяемые в составе лечебно-косметических средств. Известно, что НПАВ способствуют усилению трансдермальной доставки и повышению биодоступности активных компонентов [18].

Ранее в нашей работе [19] были получены положительные результаты применения оксигетилированных жирных спиртов для получения стабильных дисперсий углеродных нанотрубок.

Создание гелевых систем, в состав которых вводятся графен и неионогенные ПАВ, позволяющие получать необходимые значения электропроводности и вязкости, открывает возможности для создания материалов, предназначенных для контролируемого трансдермального введения лекарственных препаратов с применением электрофореза [20, 21].

В связи с этим целью исследования является получение стабильных дисперсий графена и оценки их влияния на реологические параметры и электропроводность гелей на основе карбомера PNC-400.

Экспериментальная часть

В исследовании применялись многослойный и малослойный графены марки «Таунит-ГМ», выпускаемые ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Графеновый материал поставлялся в виде водной пасты (табл. 1) [22].

Таблица 1 – Характеристики графенов

Table 1 – Characteristics of graphenes

Параметры	Графен	
	многослойный	малослойный
Содержание нанопластин в пасте, % мас.	5,6	14,3
Число графеновых слоев	15-25	3-5
Толщина нанопластин, нм	6-8	1-3
Размер нанопластин в плоскости, мкм	2-10	2-10
Содержание кислорода, % мас.	9-13	9-13

В качестве неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) использовались оксигетилированные высшие жирные спирты (ОЭ ВЖС) со средней степенью оксигетилирования $n=8$ и $n=10$, синтезированные и очищенные в ЦЛО ПАО «Казаньоргсинтез», а также Твин-80 (Ferak, Германия) и Полоксамер-184 (Fisher Scientific, США). Концентрация НПАВ в водных растворах варьировалась от $2,4 \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Дисперсии графеновых нанопластин получали методом ультразвукового диспергирования исходного углеродного материала в водных растворах ПАВ с применением установки МЭЛФИЗ М93.Т (частота 22 кГц, мощность 50 Вт, продолжительность 40 мин). Начальные концентрации составляли: для многослойного графена $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %, для малослойного $0,1-2 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Адсорбционные характеристики НПАВ в отсутствие и в присутствии многослойного графена определяли тензиометрическим методом с использованием прибора KRUSS K6; по полученным данным рассчитывали изотермы адсорбции до и после ультразвуковой обработки [23].

Содержание графена в коллоидных системах оценивали по значениям оптической плотности при $\lambda=500$ нм на спектрофотометре ПЭ-5400-УФ. Полученные дисперсии применялись как водная фаза при приготовлении гелевых образцов.

В качестве гелеобразующей основы использовалась нейтрализованная редкосшитая полиакриловая кислота «Carbomer PNC-400» в концентрации 0,3 мас. %. Перемешивание гелевых композиций осуществляли на гомогенизаторе ПЭ-8100 при скорости 150 об/мин в течение 60 мин.

Реологические параметры гелей, модифицированных графеном, определяли на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-II+, а электропроводность измеряли кондуктометром МАРК-603.

Обсуждение результатов

Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ на многослойном графене

Изотермы адсорбции НПАВ на многослойном графене представлены на рис. 1 и рис. 2. Из рис. 1 видно, что форма изотерм адсорбции Полосамера-184 соответствует изотерме адсорбции S1 по классификации Гильса, что свидетельствует о том, что молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности графена в виде кластеров. Такому положению способствует сильная адсорбция растворителя. Взаимодействие молекул ПАВ с растворителем или между собой гораздо выгоднее, чем взаимодействие с поверхностью графена.

Анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что изотермы адсорбции для Твин-80 и ОЭ ВЖС относятся к типу H2, что отражает высокую степень адсорбции молекул ПАВ на поверхности графена уже при малых концентрациях. Установлено, что ультразвуковая обработка усиливает предельную адсорбцию для Твин-80 (рис. 2, кривые 2, 2'), что, вероятно, связано с формированием дополнительных активных центров в процессе диспергирования. Кроме того, повышение средней степени окисэтилирования у ОЭ ВЖС сопровождается ростом максимальной адсорбции, что можно объяснить конформационными перестройками оксиэтиленовой цепи и изменением числа агрегации мицелл, отражающимся на структуре адсорбционного слоя [17].

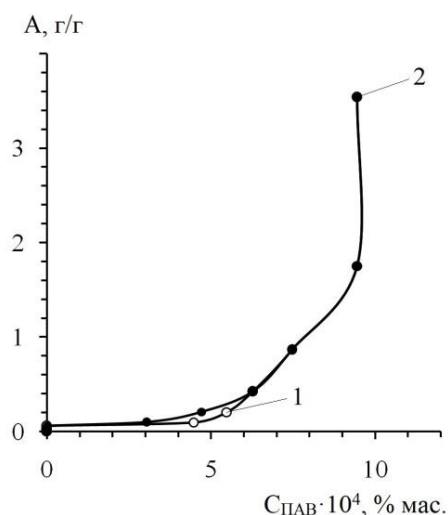


Рис. 1 – Изотермы адсорбции Полосамера-184 на многослойном графене до (1) и после (2) ультразвуковой обработки

Fig. 1 – Adsorption isotherms of Poloxamer-184 on multilayer graphene before (1) and after (2) ultrasonic treatment

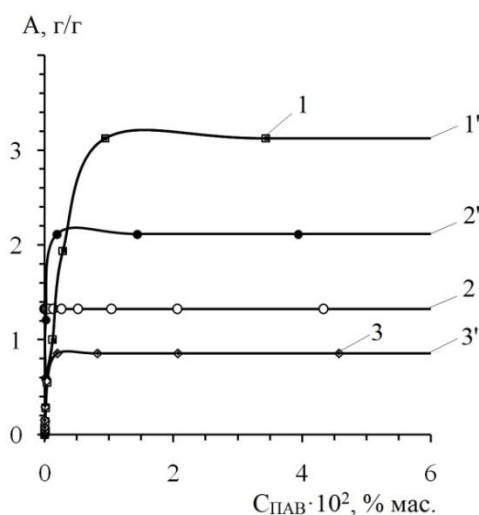


Рис. 2 – Изотермы адсорбции ОЭ ВЖС n=10 (1, 1'), Твин-80 (2, 2') и ОЭ ВЖС n=8 (3, 3') на многослойном графене до (1, 2, 3) и после (1', 2', 3') ультразвуковой обработки

Fig. 2 – Adsorption isotherms of ethoxylated higher fatty alcohols (EHFA) n=10 (1, 1'), Tween-80 (2, 2'), and EHFA n=8 (3, 3') on multilayer graphene before (1, 2, 3) and after (1', 2', 3') ultrasonic treatment

Получение дисперсий графена ультразвуковой обработкой углеродного наноматериала в водных растворах НПАВ

Анализ корреляции между процессами адсорбции НПАВ на поверхности многослойного графена и количеством углеродных наночастиц в объеме дисперсий после ультразвуковой обработки, позволяет глубже понять механизмы формирования устойчивых дисперсных систем в водных и органических средах. В качестве параметра отклика

использована оптическая плотность, которая непосредственно отражает концентрацию углеродных наноструктур в коллоидной системе.

На рис. 3 показано, как изменяется оптическая плотность дисперсий многослойного графена при варьировании содержания ПАВ. Сопоставление экспериментальных кривых дает возможность выделить диапазоны концентраций, при которых достигаются наибольшие значения оптической плотности, что указывает на оптимальные условия стабилизации частиц в системе. Из рис. 3 видно, что введение поверхностно-активных веществ способствует увеличению оптической плотности дисперсий, а с помощью Твин-80 могут быть получены дисперсии с наибольшим содержанием графена (табл. 2).

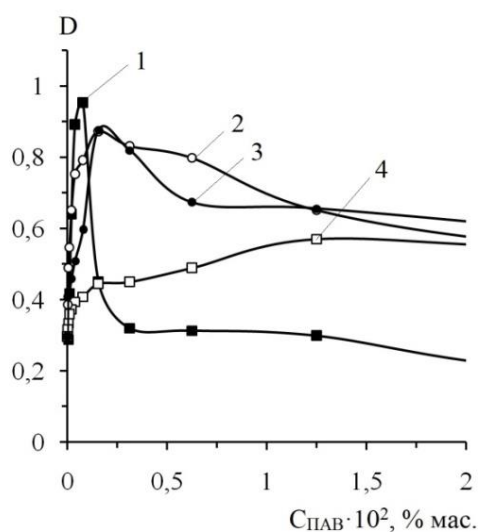


Fig. 3 – Зависимость оптической плотности дисперсий многослойного графена от концентрации Твин-80 (1), ОЭ ВЖС n=10 (2), ОЭ ВЖС n=8 (3) и Полосамера-184 (4)

Fig. 3 – Dependence of the optical density of multilayer graphene dispersions on the concentration of Tween-80 (1), EHFA n=10 (2), EHFA n=8 (3), and Poloxamer-184 (4)

Таблица 2 – Содержание многослойного графена в объеме дисперсии

Table 2 – Concentration of multilayer graphene in the dispersion

№ п/п	Дисперсные системы	$C_{\text{ПАВ}} \cdot 10^3$, % мас.	$C_{\text{ГР}}$, мг/л
1	Вода + графен	0	100
2	Вода + графен + Полосамер-184	12,5	200
3	Вода + графен + ОЭ ВЖС n=8	1,6	300
4	Вода + графен + ОЭ ВЖС n=10	1,6	300
5	Вода + графен + Твин-80	0,8	330

Содержание малослойного графена в дисперсиях, полученных ультразвуковой обработкой

графенового материала ($1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ % мас.) в воде без использования поверхностно-активных веществ, приведено в табл. 4. Дисперсии с различным содержанием многослойного и малослойного графенов были использованы при получении гелевых композиций.

Исследование реологических и электрических свойств гелей с графеном и поверхностно-активными веществами

Реологические свойства определяют не только потребительские свойства, но и кинетику высвобождения активных компонентов из гелей.

На рис. 4 представлена зависимость вязкости от напряжения сдвига для гелей, полученных с помощью дисперсий многослойного графена в растворах НПАВ. Из анализа данных, представленных на рисунке, следует, что введение графена приводит к увеличению вязкости (рис. 4, кривая 2). Гели в составе которых содержится одинаковое количество графена и ОЭ ВЖС ($n=8$ и $n=10$) (кривые 3 и 4) характеризуются близкими значениями вязкости.

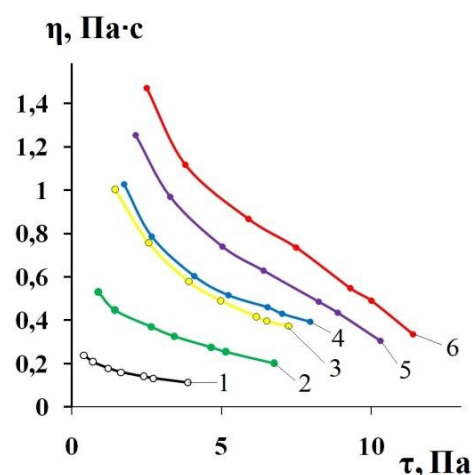


Рис. 4 – Зависимость вязкости гелей с многослойным графеном и НПАВ от напряжения сдвига: 1 – базовый гель; 2 – гель + графен; 3 – гель + графен + ОЭ ВЖС n=8; 4 – гель + графен + ОЭ ВЖС n=10; 5 – гель + графен + Твин-80; 6 – гель + графен + Полосамер-184

Fig. 4 – Dependence of the viscosity of gels with multilayer graphene and nonionic surfactants on shear stress: 1 – base gel; 2 – gel + graphene; 3 – gel + graphene + EHFA n=8; 4 – gel + graphene + EHFA n=10; 5 – gel + graphene + Tween-80; 6 – gel + graphene + Poloxamer-184

Сравнительный анализ гелей, полученных с помощью сопоставимого количества многослойного (рис. 4) и малослойного (рис. 5) графенов, показал, что гели с малослойным графеном характеризуются меньшими значениями вязкости. Тем не менее, из анализа кривых 5 и 6 (рис. 5) видно, что увеличение содержания малослойного графена на 10% приводит к увеличению вязкости в 1,8 раза.

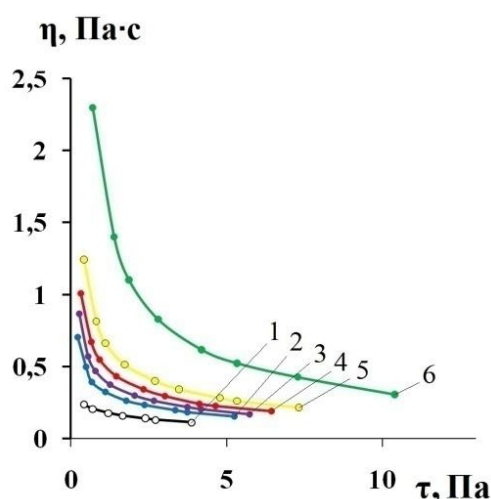


Рис. 5 – Зависимость вязкости гелей с малослойным графеном от напряжения сдвига: 1 – базовый гель; 2 – $C_{gr}=113$ мг/л; 3 – $C_{gr}=234$ мг/л; 4 – $C_{gr}=315$ мг/л; 5 – $C_{gr}=387$ мг/л; 6 – $C_{gr}=426$ мг/л

Fig. 5 – Dependence of the viscosity of gels with few-layer graphene on shear stress: 1 – base gel; 2 – $C_{gr}=113$ mg/L; 3 – $C_{gr}=234$ mg/L; 4 – $C_{gr}=315$ mg/L; 5 – $C_{gr}=387$ mg/L; 6 – $C_{gr}=426$ mg/L

Результаты исследования удельной электропроводности χ гелевых композиций с многослойным и малослойным графеном представлены в табл. 3 и в табл. 4. Данные, представленные в таблицах, указывают на возрастание χ в 1,2-2,4 раза при повышении содержания графенов. Эта зависимость менее всего выражена для гелей с малослойным графеном, что может быть связано с влиянием размеров частиц графена на электропроводность, что будет предметом наших дальнейших исследований. Наибольшее значение удельной электропроводности отмечено для гелевой композиции, полученной при использовании дисперсии многослойного графена в водном растворе Твин-80.

Таблица 3 – Удельная электропроводность гелевых композиций с многослойным графеном и поверхностно-активными веществами

Table 3 – Specific electrical conductivity of gel compositions with multilayer graphene and surfactants

Гелевые композиции	$C_{ПАВ} \cdot 10^3$, % мас.	C_{gr} , мг/л	χ , мкСм/см
Базовый гель	0	0	230,0
Гель + графен	0	100	330,8
Гель + графен + Полосамер-184	12,5	200	460,0
Гель + графен + ОЭ ВЖС n=8	1,6	300	524,1
Гель + графен + ОЭ ВЖС n=10	1,6	300	500,7
Гель + графен + Твин-80	0,8	330	564,3

Проведенный анализ реологических и электрофизических свойств гелей, содержащих дисперсии многослойного и малослойного графена, показал, что такие коллоидные системы могут эффективно использоваться в качестве модифицирующих добавок. Их применение позволяет целенаправленно изменять вязкостные характеристики и электропроводность полимерных гелей, что делает возможным их применение при разработке трансдермальных форм доставки лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

Таблица 4 – Удельная электропроводность гелевых композиций с малослойным графеном

Table 4 – Specific electrical conductivity of gel compositions with few-layer graphene

№ п/п	Гелевые композиции	C_{gr} , мг/л	χ , мкСм/см
1	Базовый гель	0	230,0
2	Гель + малослойный графен	113	274,7
3		234	277,2
4		315	305,1
5		387	371,2
6		426	422,7

Выводы

1. Установлено, что форма изотерм адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ Твин-80, ОЭ ВЖС n=8, n=10 на многослойном графене в водных растворах соответствует изотерме адсорбции H_2 , а Полосамер-184 изотерме адсорбции S_1 по классификации Гильса. Увеличение средней степени окисэтилирования молекул ОЭ ВЖС приводит к повышению значений предельной адсорбции.

2. Показано, что использование поверхностно-активных веществ в процессе УЗ обработки углеродного наноматериала способствует увеличению оптической плотности дисперсий многослойного графена в 2-3 раза.

3. Установлено, что введение графенов в гелевую композицию приводит к увеличению вязкости системы. Наибольшая вязкость отмечена для гелевой композиции с содержанием малослойного графена 426 мг/л.

4. Показано, что введение графена в гелевую композицию приводит к увеличению электропроводности системы в 1,2-2,4 раза. Гелевая композиция, полученная при использовании дисперсии многослойного графена в водном растворе Твин-80, характеризуется наибольшей электропроводностью ($\chi=564,3$ мкСм/см).

Работа выполнена за счет Гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики

Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение №111/2024-ПД от 16.12.2024).

Литература

1. Z. Wang, Y. Hu, Y. Xue, Z. Zhu, Y. Wu, Q. Zeng, Y. Wang, C. Shen, Q. Shen, C. Jiang, L. Liu, H. Zhu, Q. Liu, *Pharmaceutics*, **14**, 7, Article 1333 (2022). DOI: 10.3390/pharmaceutics14071333.
2. S. Zhang, B. Zhao, D. Zhang, M. Yang, X. Huang, L. Han, K. Chen, X. Li, R. Pang, Y. Shang, A. Cao, *Particuology*, **83**, 212-231 (2023). DOI: 10.1016/j.partic.2023.06.002.
3. G. Koukoulos, M. Golzio, L. Laudebat, Z. Valdez-Nava, E. Flahaut, *J. Mater. Chem. B*, **11**, Article 2036 (2023). DOI: 10.1039/d2tb02019j.
4. F. Ni, Y. Chen, Z. Wang, X. Zhang, F. Gao, Z. Shao, H. Wang, *Journal of Tissue Engineering*, **15**, 1-54 (2024). DOI: 10.1177/20417314241282131.
5. T. Lalire, C. Longuet, A. Taguet, *Carbon*, **225**, Article 119055 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119055.
6. S. Ganguly, P. Das, P.P. Maity, S. Mondal, S. Ghosh, S. Dhara, N.C. Das, *The Journal of Physical Chemistry B*, **122**, 29, 7201-7218 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02919.
7. S. Ganguly, D. Ray, P. Das, P.P. Maity, S. Mondal, V.K. Aswal, S. Dhara, N.C. Das, *Ultrasonics sonochemistry*, **42**, 212-227 (2018). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.11.028.
8. A. Servant, V. Leon, D. Jasim, L. Methven, P. Limousin, E.V. Fernandez-Pacheco, M. Prato, K. Kostarelos, *Advanced Healthcare Materials*, **3**, 8, 1334-1343 (2014). DOI: 10.1002/adhm.201400016.
9. A. Dalla Colletta, M. Pelin, S. Sosa, L. Fusco, M. Prato, A. Tubaro, *Carbon*, **196**, 683-698 (2022). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.05.0366.
10. I. Zare, M. Mirshafiei, B. Kheilnezhad, B.F. Far, M. Hassanpour, E. Pishbin, S.S.E. Vaghefi, F. Yazdian, H. Rashedi, A. Hasan, X. Wang, M. Adeli, P. Makvandi, *Carbon*, **223**, Article 118970 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118970.
11. A.G. Williams, E. Moore, A. Thomas, *International Journal of Biomaterials*, **2023**, Article 8803283 (2023). DOI: 10.1155/2023/8803283.
12. R. Saharan, S.K. Paliwal, A. Tiwari, M.A. Babu, V. Tiwari, R. Singh, S.K. Beniwal, M. Kumar, A. Sharma, W.H. Almalki, I. Kazmi, S.I. Alzarea, N. Kukreti, G. Gupta, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **94**, Article 105506 (2024). DOI: 10.1016/j.jddst.2024.105506.
13. A. Bisht, M. Zuniga-Bustos, G. Prasher, S. Gautam, H. Poblete, R.P. Singh, *Langmuir*, **38**, 33, 10173-10182 (2022). DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c01190.
14. B. Abreu, J. Montero, M. Buzaglo, O. Regev, E.F. Marques, *Journal of Molecular Liquids*, **333**, Article 116002 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116002.
15. А.Р. Гатауллин, С.А. Богданова, А.И. Фасхутдинова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **21**, 5, 9-13 (2018). EDN: XREPJR.
16. А.Р. Гатауллин, С.А. Богданова, М.С. Алексеева, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **21**, 12, 19-23 (2018). EDN: YVSYNF.
17. А.Р. Гатауллин. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, Казань, 2016. 22 с.
18. Н.М. Задымова, *Коллоидный журнал*, **75**, 5, 543-556 (2013). DOI: 10.7868/S0023291213050194.
19. А.Р. Гатауллин, В.А. Абрамов, С.А. Богданова, В.В. Сальников, Ю.Ф. Зуев, Ю.Г. Галяметдинов, *Коллоидный журнал*, **86**, 4, 422-435 (2024). DOI: 10.31857/S0023291224040022. EDN: CARVXU.
20. D. Ramadon, M.T.C. McCrudden, A.J. Courtenay, R.F. Donnelly, *Drug delivery and translational research*, **12**, 758-791 (2022). DOI: 10.1007/s13346-021-00909-6.
21. A.-M. Croitoru, D. Fica, A. Fica, *Polymers*, **16**, 8, Article 1098 (2024). DOI: 10.3390/polym16081098.
22. A.V. Melezhyk, A.G. Tkachev, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **5**, 2, 294-306 (2014). EDN: SENDPB.
23. V. Sa, K.G. Kornev, *Langmuir*, **27**, 22, 13451-13460 (2011). DOI: 10.1021/la2028466.

References

1. Z. Wang, Y. Hu, Y. Xue, Z. Zhu, Y. Wu, Q. Zeng, Y. Wang, C. Shen, Q. Shen, C. Jiang, L. Liu, H. Zhu, Q. Liu, *Pharmaceutics*, **14**, 7, Article 1333 (2022). DOI: 10.3390/pharmaceutics14071333.
2. S. Zhang, B. Zhao, D. Zhang, M. Yang, X. Huang, L. Han, K. Chen, X. Li, R. Pang, Y. Shang, A. Cao, *Particuology*, **83**, 212-231 (2023). DOI: 10.1016/j.partic.2023.06.002.
3. G. Koukoulos, M. Golzio, L. Laudebat, Z. Valdez-Nava, E. Flahaut, *J. Mater. Chem. B*, **11**, Article 2036 (2023). DOI: 10.1039/d2tb02019j.
4. F. Ni, Y. Chen, Z. Wang, X. Zhang, F. Gao, Z. Shao, H. Wang, *Journal of Tissue Engineering*, **15**, 1-54 (2024). DOI: 10.1177/20417314241282131.
5. T. Lalire, C. Longuet, A. Taguet, *Carbon*, **225**, Article 119055 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119055.
6. S. Ganguly, P. Das, P.P. Maity, S. Mondal, S. Ghosh, S. Dhara, N.C. Das, *The Journal of Physical Chemistry B*, **122**, 29, 7201-7218 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02919.
7. S. Ganguly, D. Ray, P. Das, P.P. Maity, S. Mondal, V.K. Aswal, S. Dhara, N.C. Das, *Ultrasonics sonochemistry*, **42**, 212-227 (2018). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.11.028.
8. A. Servant, V. Leon, D. Jasim, L. Methven, P. Limousin, E.V. Fernandez-Pacheco, M. Prato, K. Kostarelos, *Advanced Healthcare Materials*, **3**, 8, 1334-1343 (2014). DOI: 10.1002/adhm.201400016.
9. A. Dalla Colletta, M. Pelin, S. Sosa, L. Fusco, M. Prato, A. Tubaro, *Carbon*, **196**, 683-698 (2022). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.05.0366.
10. I. Zare, M. Mirshafiei, B. Kheilnezhad, B.F. Far, M. Hassanpour, E. Pishbin, S.S.E. Vaghefi, F. Yazdian, H. Rashedi, A. Hasan, X. Wang, M. Adeli, P. Makvandi, *Carbon*, **223**, Article 118970 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118970.
11. A.G. Williams, E. Moore, A. Thomas, *International Journal of Biomaterials*, **2023**, Article 8803283 (2023). DOI: 10.1155/2023/8803283.
12. R. Saharan, S.K. Paliwal, A. Tiwari, M.A. Babu, V. Tiwari, R. Singh, S.K. Beniwal, M. Kumar, A. Sharma, W.H. Almalki, I. Kazmi, S.I. Alzarea, N. Kukreti, G. Gupta, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **94**, Article 105506 (2024). DOI: 10.1016/j.jddst.2024.105506.
13. A. Bisht, M. Zuniga-Bustos, G. Prasher, S. Gautam, H. Poblete, R.P. Singh, *Langmuir*, **38**, 33, 10173-10182 (2022). DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c01190.
14. B. Abreu, J. Montero, M. Buzaglo, O. Regev, E.F. Marques, *Journal of Molecular Liquids*, **333**, Article 116002 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116002.
15. A.R. Gataullin, S.A. Bogdanova, A.I. Fashutdinova, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **21**, 5, 9-13 (2018). EDN: XREPJR.
16. A.R. Gataullin, S.A. Bogdanova, M.S. Alekseeva, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **21**, 12, 19-23 (2018). EDN: XREPJR.
17. A.R. Gataullin. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical sciences, Kazan national research technological university, Kazan, 2016. 22 p.

18. N.M. Zadymova, *Colloid Journal*, **75**, 5, 491-503 (2013). DOI: 10.1134/S1061933X1305018.
19. A.R. Gataullin, V.A. Abramov, S.A. Bogdanova, V.V. Salnikov, Yu.F. Zuev, Yu.G. Galyametdinov, *Colloid Journal*, **86**, 3, 358-369 (2024). DOI: 10.1134/S1061933X24600155.
20. D. Ramadon, M.T.C. McCrudden, A.J. Courtenay, R.F. Donnelly, *Drug delivery and translational research*, **12**, 758-791 (2022). DOI: 10.1007/s13346-021-00909-6.
21. A.-M. Croitoru, D. Fica, A. Fica, *Polymers*, **16**, 8, Article 1098 (2024). DOI: 10.3390/polym16081098.
22. A.V. Melezhyk, A.G. Tkachev, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **5**, 2, 294-306 (2014). EDN: SENDPB.
23. V. Sa, K.G. Kornev, *Langmuir*, **27**, 22, 13451-13460 (2011). DOI: 10.1021/la2028466.

© **А. Р. Гатауллин** – к.х.н., доцент кафедры Технологии косметических средств (ТКС), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zulfat.azari@yandex.ru; **В. А. Абрамов** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории Биофизической химии наносистем, Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, abramovv660@gmail.com; **С. А. Богданова** – к.х.н., доцент кафедры ТКС, КНИТУ, polyswet@mail.ru.

© **A. R. Gataullin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Technology of Cosmetics (TC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zulfat.azari@yandex.ru; **V. A. Abramov** – PhD (Chemical Sci.), Researcher at the Laboratory of Biophysical Chemistry of Nanosystems, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Federal Research Center “Kazan Scientific Center”, Russian Academy of Sciences, abramovv660@gmail.com; **S. A. Bogdanova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the TC department, KNRTU, polyswet@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.10.25.