

**А. Р. Гатауллин, С. А. Богданова, В. А. Абрамов,
Ю. Г. Галяметдинов**

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ОКСИЭТИЛИРОВАННЫМ АЛКИЛФЕНОЛОМ

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, дисперсии наночастиц, гелевые композиции, неионные поверхностно-активные вещества, вязкость гелей, электропроводимость гелей.

Гелевые системы находят широкое применение в медицине и космецевтике в качестве эффективных средств для доставки терапевтических агентов и биологически активных веществ (БАВ) в организм человека через кожу. Электрические и реологические свойства гелей могут быть улучшены внедрением и равномерным распределением углеродных нанотрубок (УНТ) в объеме гелевых систем. В связи с этим, целью данной работы было получение полимерных гелей с добавлением УНТ и изучение их электрических и реологических свойств. Внедрение углеродных нанотрубок в объем гелевых систем проводилось в форме водных дисперсий. Дисперсии наночастиц получены с помощью ультразвуковой обработки нанотрубок в воде и водных растворах оксиэтилированного алкилфенола. Реологические характеристики гелевых композиций изучены методом ротационной вискозиметрии. Установлено, что добавление оксиэтилированного алкилфенола и углеродных нанотрубок в гелевую композицию приводит к снижению вязкости и уменьшению предела текучести системы в 1,1-3,7 раза, а также к уменьшению площади петли гистерезиса в 1,9-4,8 раза при увеличении содержания неионного ПАВ и УНТ по сравнению с базовой композицией. Электропроводимость гелевых систем исследована кондуктометрическим методом. Выявлено, что с увеличением содержания углеродных нанотрубок удельная электропроводимость гелевых систем повышается в 1,7-1,9 раза относительно базовой композиции. В ходе работы было показано, что гелевые системы с углеродными нанотрубками и неионным поверхностно-активным веществом являются перспективными трансдермальными системами для доставки лекарственных средств и БАВ в организм человека.

**A. R. Gataullin, S. A. Bogdanova, V. A. Abramov,
Yu. G. Galyametdinov**

RHEOLOGICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GELS WITH CARBON NANOTUBES AND OXYETHYLATED ALKYLPHENOL

Keywords: carbon nanotubes, nanoparticle dispersions, gel compositions, nonionic surfactants, gel viscosity, gel electrical conductivity.

Gel systems are widely used in medicine and cosmeceutics as effective means for delivery of therapeutic agents and biologically active substances (BAS) to the human body through the skin. The electrical and rheological properties of gels can be improved by the introduction and uniform distribution of carbon nanotubes (CNTs) in the volume of gel systems. In this regard, the aim of this work was to obtain polymer gels with the addition of CNTs and to study their electric and rheologic properties. The introduction of carbon nanotubes into the volume of gel systems was carried out in the form of aqueous dispersions. Nanoparticle dispersions were obtained by ultrasonic treatment of nanotubes in water and aqueous solutions of ethoxylated alkylphenol. The rheological characteristics of the gel compositions were studied by rotational viscometry. It was found that the addition of oxyethylated alkylphenol and carbon nanotubes in the gel composition leads to a decrease in viscosity and a decrease in the yield strength of the system by 1.1-3.7 times, as well as a decrease in the area of the hysteresis loop by 1.9-4.8 times with an increase in the content of carbon nanotubes and nonionic surfactants compared to the base composition. The specific electrical conductivity of the gel systems was determined by means of a conductometer. It has been established that with increasing CNT content, the specific electrical conductivity of gel systems increases by 1.7-1.9 times compared to the base composition. The results of the work indicate that gels with the highest content of CNTs, obtained in the presence of nonionic surfactant, can be used as a basis for creating transdermal systems for drugs and biologically active substances.

Введение

Гелевые системы, созданные на основе редкосшитой полиакриловой кислоты, благодаря своим выдающимся водоудерживающим свойствам и хорошей биосовместимости, находят широкое применение в медицине и фармацевтике как эффективные средства для доставки терапевтических агентов и биологически активных веществ (БАВ) в организм человека трансдермально [1]. Разработка полимерных гелевых систем трансдермального терапевтического действия с требуемыми структурно-механическими, физико-химическими свойствами и регулируемой интенсивностью высвобождения лекарственных средств и

БАВ является актуальным направлением исследований не только для медицинской химии, биохимии и фармакологии, но и для полимерной и коллоидной химии [2, 3].

Значительное содержание воды не только выделяет полимерные гели в особый класс материалов, но и является причиной их плохих структурно-механических свойств. Структурно-механические свойства гелевых систем можно повысить, увеличив степень сшивки между молекулами полимера. Однако присутствие остаточных количеств сшивающих агентов может оказать токсическое действие на организм человека [4]. Слишком интенсивное или слишком медленное высвобождение терапевтического агента

также может быть ограничением для использования гелей в качестве систем доставки лекарств.

Одним из подходов к улучшению реологических и электрических свойств гелевых композиций и получения требуемого профиля высвобождения лекарственных средств является введение наночастиц (оксида железа [5], золота [6], серебра [7], углеродных нанотрубок [8] и др.) в объем геля [1, 9, 10].

Начиная с 2010, отмечен существенный рост научно-исследовательских работ по применению УНТ для получения систем доставки терапевтических агентов через кожу. В основном выделяют три направления [11]:

а) разработка систем, состоящих из микроигл УНТ с большой механической прочностью, во внутренней полости которых находится полимер с лекарством, способных проникнуть через роговой слой без существенных повреждений кожи. Высвобождение лекарства осуществляется при деградации полимера или в процессе диффузии [11];

б) разработка электропроводящих пленок (мембран) с УНТ, наполненных лекарственным средством. Приложение небольшого напряжения (около 1,1 В) на данные пленки приводит к стимуляции проникновения лекарственных средств через кожу без пагубного воздействия на кожные покровы [12];

в) разработка трансдермальных систем доставки терапевтических агентов на основе гелевых композиций с углеродными нанотрубками. Благодаря высокой удельной поверхности УНТ способны адсорбировать значительное количество лекарственных компонентов. Приложенное к гелю электрическое напряжение вызывает десорбцию препаратов с нанотрубок, способствуя их высвобождению и проникновению через роговой слой [11].

Полимерные гелевые системы обладают низкой электропроводностью. Добавление нанотрубок в гели повышает их электропроводность, что облегчает доставку терапевтических агентов через кожу и позволяет регулировать их высвобождение посредством приложенного напряжения [11].

При приложении напряжения изменяется уровень ионизации функциональных групп полимера в геле, что меняет кинетику процесса высвобождения терапевтических агентов [13]. Однако, как показано в работе [14], нанотрубки не проникают через кожу. Токсичность нанотрубок зависит от чистоты углеродного наноматериала. Остатки металлических катализаторов могут вызывать воспаление кожи [15]. Поэтому для медицинского и фармакологического использования УНТ не должны содержать примесей.

Модификация гелевых систем с помощью УНТ позволяет контролировать введение лекарственных препаратов с помощью кратковременной электростимуляции. Такие модифицированные гели могут быть особенно полезны при лечении хронических заболеваний, требующих точного соблюдения режима и дозировки [3, 9].

Гелевые системы на основе карбомеров широко используются в косметике и фармацевтике. Они хорошо сочетаются с различными ингредиентами, образуя тонкие пленки на коже, что обеспечивает длительное действие биологически активных веществ.

Наличие развитой сетки из УНТ в объеме диэлектрической матрицы геля делает композит электропроводящим, благодаря чему он становится подходящим для электростимулирования, высвобождения и введения терапевтических средств через роговой слой кожи человека. Введение углеродных нанотрубок в гель возможно в виде водных дисперсий. Равномерное дезагрегированное распределение УНТ в объеме геля является важным условием для проявления полезных свойств нанотрубок. Вместе с тем, в продуктах синтеза УНТ находится в высокоагрегированном состоянии [16].

Ультразвуковое воздействие на исходный углеродный наноматериал в водных растворах неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) является эффективным способом дезагрегации УНТ [17]. Ранее, в работах [18-21] нами было показано, что эффективным диспергирующим и стабилизирующим агентом для получения водных дисперсий УНТ является оксиэтилированный изонилфенол со средней степенью оксиэтилирования $n=12$ (ОЭНФ $n=12$). Анализ литературы показал, что поверхностно-активные вещества изменяют реологические свойства гелей и используются для регулирования процессов высвобождения активных добавок [22, 23]. Разработка гелей с УНТ и НПАВ, обладающих необходимыми электрическими и вязкостными характеристиками, представляет собой важную задачу для разработки «умных материалов» для трансдермальной доставки терапевтических агентов.

В связи с этим, цель данной работы заключалась в получении полимерных гелей с УНТ и исследовании их электрических и структурно-механических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве углеродного наноматериала использованы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) [24].

В работе неионным ПАВ являлся оксиэтилированный изонилфенол (ОЭНФ) со средней степенью оксиэтилирования $n=12$ (ПАО «Казаньоргсинтез»). Содержание оксиэтилированного алкилфенола $n=12$ в водных растворах изменялось в диапазоне от $4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Дисперсии углеродных наночастиц получены ультразвуковой обработкой УНТ в водных растворах ПАВ с использованием диспергатора УЗДН-1 (22 кГц, 400 Вт, 1 час).

Оставшиеся в дисперсии частицы катализатора и крупные агрегаты УНТ удалены центрифугированием с помощью центрифуги ОПН-8 при 5000 об/мин в течение 5 минут. Концентрация нанотрубок в коллоидной системе определена по значениям оптической плотности, полученным на спектрофотометре PerkinElmer «Lambda 35». Полученные дисперсии вводились в гелевые композиции в качестве водной фазы.

В качестве гелеобразователя использовали редкосшитую полиакриловую кислоту марки TEGO Carboxomer 141 (0,3% мас.). Гидратация карбосильных

групп редкосшитого полимера при диспергировании приводит к набуханию гелеобразователя в воде. При введении нейтрализующего агента – триэтаноламина (0,2% мас.), происходит золь-гель переход вследствие диссоциации и взаимного отталкивания карбоксильных групп в щелочной среде. Перемешивание гелевой композиции осуществлялось при 150 об/мин в течение 60 минут на гомогенизаторе ПЭ-8100.

Структурно-механические и электрические свойства гелей с УНТ и НП АВ изучены с помощью ротационного вискозиметра «Reotron» и кондуктометра МАРК-603, соответственно.

Обсуждение результатов

Косметические средства на основе гелей могут служить основой для введения различных терапевтических агентов и БАВ через кожу человека. Реологические свойства определяют не только кинетику высвобождения активных компонентов из гелей, но и потребительские свойства: вязкость, легкость нанесения, адгезию к коже. Изучение структурно-механических свойств таких систем и определение средств их изменения позволит направленно оптимизировать рецептуру получаемых гелей косметического и фармацевтического применения. Кривые течения и вязкости базового геля и гелевых композиций с ОЭНФ $n=12$ и МУНТ, представленные на рис. 1-4, указывают, что они являются неньютоновскими жидкостями.

На рисунках 1-3 пунктирными линиями изображены изменения напряжения сдвига во время убывающих скоростей сдвига, что представляет собой реологические характеристики гелей после разрушения. «Восходящие» и «нисходящие» кривые вместе формируют замкнутую площадь S – «петлю гистерезиса».

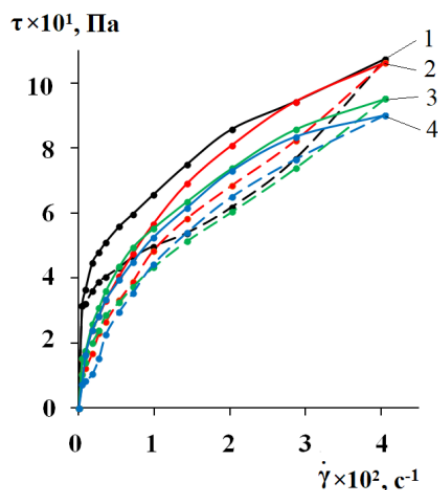


Рис. 1 – Кривые течения гелевых композиций с ОЭНФ $n=12$: 1 – базовая композиция; 2 – $C_{\text{НПАВ}}=0,03\%$ мас.; 3 – $C_{\text{НПАВ}}=0,10\%$ мас.; 4 – $C_{\text{НПАВ}}=0,17\%$ мас.

Fig. 1 – Flow curves of gel compositions with oxyethylated isononylphenol (OENP) $n=12$: 1 - base composition; 2 – $C_{\text{surf}}=0.03\%$ wt.; 3 - $C_{\text{surf}}=0.10\%$ wt.; 4 - $C_{\text{surf}}=0.17\%$ wt.

Для анализа воздействия УНТ и ОЭНФ на реологические свойства гелевых систем полученные кривые течения (рис. 1-3) аппроксимировали уравнением Гершеля-Балкли (1) (табл. 1).

Структурообразование и его временные параметры, время релаксации гелевой композиции зависят от присутствия в системе различных добавок. Время релаксации определено аппроксимацией кривых вязкости (рис. 4) уравнением Гросса (2) (табл. 1).

Степень разрушения структуры гелей оценивали по величине механической стабильности M . Расчет M гелей осуществляли по уравнению (3) (табл. 1).

Основные реологические параметры гелевых систем с добавками УНТ и ОЭНФ $n=12$, полученные при анализе кривых течения и вязкости (рис. 1-4) с помощью уравнений 1-3, представлены в табл. 1.

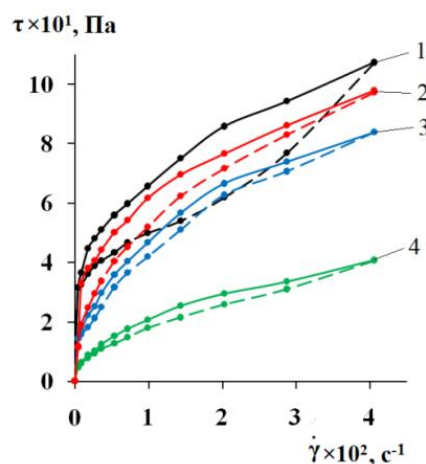


Рис. 2 – Кривые течения гелевых композиций с МУНТ: 1 – базовая композиция; 2 – $C_{\text{МУНТ}}=0,02\%$ мас.; 3 – $C_{\text{МУНТ}}=0,03\%$ мас.; 4 – $C_{\text{МУНТ}}=0,05\%$ мас.

Fig. 2 – Flow curves of gel compositions with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs): 1 - base composition; 2 - $C_{\text{MWCNTs}} = 0.02\%$ wt.; 3 - $C_{\text{MWCNTs}} = 0.03\%$ wt.; 4 - $C_{\text{MWCNTs}} = 0.05\%$ wt.

Из анализа рис. 1-3 и табл. 1 следует, что наибольшей площадью петли гистерезиса S обладает базовая композиция, что указывает на выраженное тиксотропное поведение гелевой системы. Введение в систему УНТ и ОЭНФ $n=12$ приводит к уменьшению площади S в 1,9-4,8 раза (рис. 1-3, табл. 1), что связано, очевидно, с уменьшением вязкости (рис. 4) и ослаблением связей в гелевой системе вследствие межмолекулярного взаимодействия макромолекул карбомера с НП АВ и графеновой поверхностью нанотрубок, что может препятствовать образованию сетчатой структуры геля [25]. Снижение петли гистерезиса приводит к более быстрому восстановлению реологических свойств системы после снятия сдвиговых напряжений, т.е. происходит переход от тиксотропного к псевдопластическому поведению гелей.

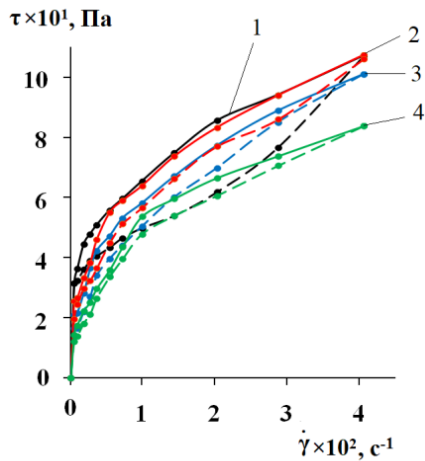


Рис. 3 – Кривые течения гелевых композиций, полученных с помощью водных дисперсий МУНТ, стабилизированных ОЭНФ n=12: 1– базовая композиция; 2– C_{МУНТ}=0,16% мас.; 3– C_{МУНТ}=0,25% мас.; 4– C_{МУНТ}=0,41 % мас.

Fig. 3 – Flow curves of gel compositions obtained using aqueous dispersions of MWCNTs stabilised by OENP n=12: 1 - base composition; 2 - C_{MWCNTs} =0.16 wt%; 3 - C_{MWCNTs} =0.25 wt%; 4 - C_{MWCNTs} =0.41 wt%.

Одним из важных параметров, характеризующих прочностные свойства гелевых систем является предел текучести [25]. Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что добавление УНТ и ОЭНФ снижает предел текучести в 1,1-3,7 раза по сравне-

нию с базовой композицией при увеличении их концентрации, что облегчает нанесение гелей на кожу. Рассчитанные по уравнению (2) значения времени релаксации находятся в диапазоне λ = 0,13-0,22 с (табл. 1).

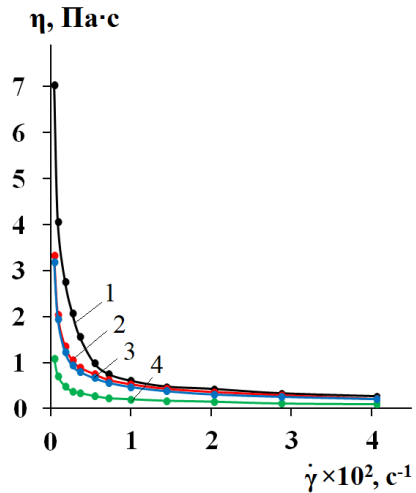


Рис. 4 – Кривые вязкости гелевых композиций: 1– базовая композиция; 2– гель с ОЭНФ n=12 (C_{СПАВ}=0,17% мас.); 3– гель с МУНТ (C_{МУНТ}=0,05% мас.); 4– гель с МУНТ (C_{МУНТ}=0,41 % мас.)

Fig. 4 – Viscosity curves of gel compositions: 1 - base composition; 2 - gel with OENP n=12 (C_{surf}=0.17 wt%); 3 - gel with MWCNT (C_{MWCNTs}=0.05 wt%); 4 - gel with MWCNT (C_{MWCNTs} =0.41 wt%).

Таблица 1 – Реологические характеристики гелевых композиций

Table 1 – Rheological characteristics of gel compositions

№ п/п	C _{ПАВ} , % мас.	Уравнение Гершеля-Балкли*				Уравнение Гросса**			M = $\frac{\tau_{OD}^I}{\tau_{OD}^{II}}$ (3)***	S, Па·с ⁻¹
		τ ₀ , Па	K, Па·с	n	R ²	λ, с	m	R ²		
Гелевые композиции с ОЭНФ n=12										
1	0	6,0	14,4	0,32	0,995	0,22	2,9	0,858	0,89	5352
2	0,03	3,9	6,4	0,44	0,998	0,20	2,3	0,868	0,81	2893
3	0,10	3,6	5,6	0,47	0,995	0,18	2,0	0,883	0,76	2875
4	0,17	3,1	4,9	0,51	0,995	0,16	1,7	0,972	0,71	2870
Гелевые композиции с МУНТ										
5	0,02	5,4	10,3	0,36	0,989	0,19	1,7	0,946	0,76	2133
6	0,03	3,9	5,0	0,46	0,997	0,16	3,1	0,904	0,71	1479
7	0,05	1,6	1,6	0,53	0,998	0,13	3,7	0,832	0,69	1111
Гелевые композиции с МУНТ + ОЭНФ n=12										
8	0,16	5,0	10,2	0,38	0,997	0,20	1,9	0,935	0,86	2721
9	0,25	4,1	8,3	0,41	0,998	0,18	2,2	0,955	0,74	1919
10	0,41	3,5	5,8	0,44	0,994	0,16	3,1	0,904	0,66	1645

* где τ – напряжение сдвига, Па; τ₀ – предел текучести, Па; K – коэффициент консистенции, Па·с; γ̇ – скорость сдвига, с⁻¹; n – индекс течения гидрогеля.

** где η₀ – наибольшая ньютоновская вязкость (при γ̇ → 0), η_∞ – наименьшая ньютоновская вязкость (при γ̇ → ∞), λ – время релаксации гелевой системы; m – эмпирическая константа.

*** где τ_{OD}^I, τ_{OD}^{II} – динамические пределы текучести в условиях возрастания и убывания скорости сдвига, соответственно. τ_{OD}^I, τ_{OD}^{II} определяются на линейном участке кривой течения.

Значения коэффициента консистенции К гелевых композиций, полученных с помощью ОЭНФ $n=12$ и МУНТ, уменьшаются с увеличением $C_{\text{НПАВ}}$ и $C_{\text{МУНТ}}$ в 2,9 и 2,5-9 раз, соответственно (табл. 1).

Значения механической стабильности М характеризуют способность систем восстанавливать гелевую структуру после снятия сдвигового напряжения. Из анализа данных, рассчитанных по уравнению (3) и представленных в табл. 1 следует, что введение НПАВ и УНТ приводит к снижению М по сравнению с базовой композицией.

Увеличение проводимости гелевых композиций допированием углеродных нанотрубок в гели является важной задачей при разработке «умных» систем доставки терапевтических препаратов трансдермально. Результаты электропроводимости полученных гелевых систем представлены в табл. 2. Из анализа данных, представленных в табл. 2, можно заключить, что увеличение содержания МУНТ приводит к росту проводимости гелей в 1,7-1,9 раза.

Вместе с тем, введение НПАВ в гелевую композицию с нанотрубками приводит к снижению электропроводимости. Это может быть обусловлено тем, что адсорбированные на графеновой поверхности молекулы ОЭНФ мешают контакту нанотрубок друг с другом, что в свою очередь препятствует протеканию тока между электродами [25].

Проведенный в данной работе анализ реологических и электрических характеристик полимерных гелей с УНТ и ПАВ показал, что эти композиции являются перспективными для доставки терапевтических агентов и БАД через кожу человека.

Таблица 2 – Удельная электропроводность гелевых композиций

Table 2 – Specific electrical conductivity of gel compositions

№ п/п	Гелевые композиции с МУНТ	
	$C_{\text{МУНТ}}$, % мас.	χ , мкСм/см
1	0	412,1
2	0,02	774,6
3	0,03	779,2
4	0,05	798,5
№ п/п	Гелевые композиции с МУНТ + ОЭНФ $n=12$	
	$C_{\text{МУНТ}}$, % мас.	χ , мкСм/см
1	0	412,1
2	0,16	712,5
3	0,25	734,3
4	0,41	757,9

Выводы

1. Установлено, что результатом введения ОЭНФ $n=12$ и МУНТ в гелевую систему является снижение вязкости и предела текучести гелей в 1,1-3,7 раза при увеличении содержания НПАВ и МУНТ.

2. Показано, что использование при получении гелевых систем растворов ОЭНФ и дисперсий МУНТ приводит к уменьшению площади петли гистерезиса S в 1,9-4,8 раза, что связано, очевидно, с уменьше-

нием вязкости, и межмолекулярным взаимодействием макромолекул карбомера с НПАВ и графеновой поверхностью нанотрубок.

3. Выявлено, что удельная электропроводимость гелевых систем увеличивается в 1,7-1,9 раза при повышении содержания углеродных нанотрубок по сравнению с базовой гелевой композицией.

Литература

- G. Cirillo, S. Hampel, U.G. Spizzirri, O.I. Parisi, N. Picci, F. Iemma, *BioMed Res. Int.*, **2014**, 17 (2014).
- G. Cirillo, M. Curcio, U.G. Spizzirri, O. Vittorio, P. Tucci, N. Picci, F. Iemma, S. Hampel, F.P. Nicoletta, *European Polymer Journal*, **90**, 1-12 (2017).
- N.S. Satarkar, D. Johnson, B. Marrs, R. Andrews, C. Poh, B. Gharaibeh, K. Saito, K.W. Anderson, J.Z. Hilt, *J. Appl. Polymer Sci.*, **117**, 3, 1813-1819 (2010).
- H. Li, D.Q. Wang, H.L.Chen, B.L. Liu, L.Z.Gao, *Macromol.Biosci.*, **3**, 12, 720–724 (2003).
- H.-L. Liu, M.-Y. Hua, H.-W. Yang, C.-Y. Huang, P.-C. Chu, J.-S. Wu, I. C. Tseng, J.-J. Wang, T.-C. Yen, P.-Y. Chen, K.-C. Wei, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **107**, 34, 15205–15210 (2010).
- T.R. Kuo, V.A. Hovhannisyanyan, Y.C. Chao, S.L. Chao, S.J. Chiang, S.J. Lin, C.Y. Dong, C.C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 40, 14163-14171 (2010).
- X.Y. Zeng, Q.K. Zhang, R.M. Yu, C.Z. Lu, *Adv. Mater.*, **22**, 40, 4484-4488 (2010).
- Z.M. Wang, Y.M. Chen, *Macromolecules*, **40**, 9, 3402-3407 (2007).
- A. Servant, L. Methven, R.P. Williams, K. Kostarelos, *Adv. Healthcare Mater.*, **2**, 6, 806–811 (2013).
- D.J.A. Crommelin, K. Park, A. Florence, *J. Controlled Release*, **141**, 3, 263–264, (2010).
- K. Kuche, R. Maheshwari, V. Tambe, K.-K. Mak, H. Jogi, N. Raval, M. R. Pichika, R.K. Tekade, *Nanoscale*, **10**, 19, 8911-8937 (2018).
- B.S. Wong, S.L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H.K. Ho, W.H. Ang, G. Pastorin, *Advanced drug delivery reviews*, **65**, 15, 1964-2015 (2013).
- J. Yun, J.S. Im, Y.-S. Lee, H.-I. Kim, *European Polymer Journal*, **47**, 10, 1893-1902 (2011).
- J.G. Rouse, J. Yang, J.P. Ryman-Rasmussen, A.R. Barron, N.A. Monteiro-Riviere, *Nano Lett.*, **7**, 1, 155-160 (2007).
- A. Murray, E. Kisin, S. Leonard, S. Young, C. Kommineni, V. Kagan, V. Castranova, A. Shvedova, *Toxicology*, **257**, 3, 161-171 (2009).
- E.R. Badamshina, M.P. Gafurova, Y.I. Estrin, *Russ. Chem. Rev.*, **79**, 11, 945-979 (2010).
- Х.В. Нгуен, Н.М. Тун, Э.Г. Раков, *Журнал неорганической химии*, **60**, 4, 597-601 (2015).
- А.Р. Гатауллин. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, Казань, 2016. 22 с.
- С.А. Богданова, А.Р. Гатауллин, А.П. Рахматуллина, Ю.Г. Галяметдинов, *Промышленное производство и использование эластомеров*, **2**, 19-26 (2016).
- А.Р. Гатауллин, С.А. Богданова, А.И. Фасхутдинова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **21**, 5, 9-13 (2018).
- А.Р. Гатауллин, С.А. Богданова, С.А. Шевцова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **24**, 4, 18-22 (2021).
- M. Paulsson, K. Edsman, *Pharmaceutical Research*, **18**, 11, 1586-1592 (2001).
- А.Г. Ткачев, *Перспективные материалы*, **177**, 3, 5-9 (2007).
- X.S. Haider, S.-Y. Park, K. Saeed, B.L. Farmer, *Sensors and Actuators B*, **124**, 2, 517–528 (2007).

25. Н.И. Лебовка, М.А. Лисунова, Ю.П. Бойко, А.В. Мележик, *Коллоидные системы и новейшие технологии*, **5**, 1, 165-175 (2007).

References

- G. Cirillo, S. Hampel, U.G. Spizzirri, O.I. Parisi, N. Picci, F. Iemma, *BioMed Res. Int.*, **2014**, 17 (2014).
- G. Cirillo, M. Curcio, U.G. Spizzirri, O. Vittorio, P. Tucci, N. Picci, F. Iemma, S. Hampel, F.P. Nicoletta, *European Polymer Journal*, **90**, 1-12 (2017).
- N.S. Satarkar, D. Johnson, B. Marrs, R. Andrews, C. Poh, B. Gharaibeh, K. Saito, K.W. Anderson, J.Z. Hilt, *J. Appl. Polymer Sci.*, **117**, 3, 1813-1819 (2010).
- H. Li, D.Q. Wang, H.L.Chen, B.L. Liu, L.Z.Gao, *Macromol.Biosci.*, **3**, 12, 720–724 (2003).
- H.-L. Liu, M.-Y. Hua, H.-W. Yang, C.-Y. Huang, P.-C. Chu, J.-S. Wu, I. C. Tseng, J.-J. Wang, T.-C. Yen, P.-Y. Chen, K.-C. Wei, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **107**, 34, 15205–15210 (2010).
- T.R. Kuo, V.A. Hovhannissyan, Y.C. Chao, S.L. Chao, S.J. Chiang, S.J. Lin, C.Y. Dong, C.C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 40, 14163-14171 (2010).
- X.Y. Zeng, Q.K. Zhang, R.M. Yu, C.Z. Lu, *Adv. Mater.*, **22**, 40, 4484-4488 (2010).
- Z.M. Wang, Y.M. Chen, *Macromolecules*, **40**, 9, 3402-3407 (2007).
- A. Servant, L. Methven, R.P. Williams, K. Kostarelos, *Adv. Healthcare Mater.*, **2**, 6, 806–811 (2013).
- D.J.A. Crommelin, K. Park, A. Florence, *J. Controlled Release*, **141**, 3, 263–264, (2010).
- K. Kuche, R. Maheshwari, V. Tambe, K.-K. Mak, H. Jogi, N. Raval, M. R. Pichika, R.K. Tekade, *Nanoscale*, **10**, 19, 8911-8937 (2018).
- B.S. Wong, S.L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H.K. Ho, W.H. Ang, G. Pastorin, *Advanced drug delivery reviews*, **65**, 15, 1964-2015 (2013).
- J. Yun, J.S. Im, Y.-S. Lee, H.-I. Kim, *European Polymer Journal*, **47**, 10, 1893-1902 (2011).
- J.G. Rouse, J. Yang, J.P. Ryman-Rasmussen, A.R. Barron, N.A. Monteiro-Riviere, *Nano Lett.*, **7**, 1, 155-160 (2007).
- A. Murray, E. Kisin, S. Leonard, S. Young, C. Kommineni, V. Kagan, V. Castranova, A. Shvedova, *Toxicology*, **257**, 3, 161-171 (2009).
- E.R. Badamshina, M.P. Gafurova, Y.I. Estrin, *Russ. Chem. Rev.*, **79**, 11, 945-979 (2010).
- H.V. Nguyen, N.M. Tuong, E.G. Rakov, *Journal of inorganic chemistry*, **60**, 4, 597-601 (2015).
- A.R. Gataullin. *Auth. diss. candidate of chemical sciences*, KNRTU, Kazan, 2016. 22 p.
- S.A. Bogdanova, A.R. Gataullin, A.P. Rakhmatullina, Y.G. Galyametdinov, *Industrial production and use of elastomers*, **2**, 19-26 (2016).
- A.R. Gataullin, S.A. Bogdanova, A.I. Faskhutdinova, Y.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **21**, 5, 9-13 (2018).
- A.R. Gataullin, S.A. Bogdanova, S.A. Shevtsova, Y.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **24**, 4, 18-22 (2021).
- M. Paulsson, K. Edsman, *Pharmaceutical Research*, **18**, 11, 1586-1592 (2001).
- A. G. Tkachev, *Perspective Materials*, **177**, 3, 5-9 (2007).
- X.S. Haider, S.-Y. Park, K. Saeed, B.L. Farmer, *Sensors and Actuators B*, **124**, 2, 517-528 (2007).
- N.I. Lebovka, M.A. Lisunova, Y.P. Boyko, A.V. Melezhhik, *Colloidal Systems and Latest Technologies*, **5**, 1, 165-175 (2007).

© **А. Р. Гатауллин** – к.х.н., доцент кафедры Технологии косметических средств (ТКС), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zulfat.azari@yandex.ru; **С. А. Богданова** – к.х.н., профессор кафедры ТКС, КНИТУ; **В. А. Абрамов** – аспирант кафедры ТКС, КНИТУ; **Ю. Г. Галяметдинов** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии, КНИТУ.

© **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; **S. A. Bogdanova** – PhD (Chemical Sci.), Professor, the TC department, KNRTU; **V. A. Abramov** – PhD-student, the TC department, KNRTU; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the department of Physical and Colloid Chemistry, KNRTU.