

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЦЕЛЮЛОЗНИХ НАНОФІБРИЛ В ЯКОСТІ СТАБІЛІЗАТОРА ЕМУЛЬСІЇ

Олійник Д.В., Балан Ю., Моспанова О.В.

Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра промислової фармації, м. Київ, Україна, e-mail: evmospanova@ukr.net

У статті розглядається будова целюлозного нанофібрильного волокна. Зіставляються переваги та недоліки нановолокна у використанні як стабілізуючої речовини в емульсії. Розрізняють декілька видів nanoцелюлози: бактеріальну nanoцелюлозу (БНЦ), nanoфібрильовану целюлозу (НФЦ), кристалічні наночастинки (КНЧ) і аморфні наночастинки (АНЧ). Перетворення целюлозних волокон в nano-форму докорінно змінює їх властивості та розширює сфери застосування. Якщо мікрОВОлокна природної целюлози, мають діаметр 10-30 мкм, поглинають 50-100% води, то бактеріальна nanoцелюлоза або nanoфібрильована целюлоза з діаметром nanoфібрил 20-50 нм утворюють гідрогелі, здатні утримувати 1000-2000% води.

Ключові слова: нановолокно, целюлоза, nanoфібрильні волокна.

PERSPECTIVES USING OF THE CELLULOSE NANOFIBRIL IN THE QUALITY OF EMULSION STABILIZER

Oliynyk D.V., Balan Y. Mospanova O.V.

Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Industrial Pharmacy, Kyiv, Ukraine, e-mail: evmospanova@ukr.net

The article deals with the structure of cellulose nanofibrile fiber. The advantages and disadvantages of the nanofilament in use as a stabilizing agent in the emulsion are compared. There are several types of nanocellulosic: bacterial nanocellulose (BNC), nano-fibrillated cellulose (NFC), crystalline nanoparticles (BNF) and amorphous nanoparticles (Anch). The transformation of cellulose fibers into nano-forms radically changes their properties and expands the scope of application. If microfibers of natural cellulose, having a diameter of 10-30 microns, absorb 50-100% of water, then bacterial nanocellulose or nanofibrillated cellulose with a diameter of nanofibrilles of 20-50 nm form a hydrogel that can hold 1000-2000% of water.

Keywords: nanofibers, cellulose, nanofibrous fibers.

На агрегатну стійкість емульсій найсильніше впливають природа і зміст в системі емульгатора. З термодинамічної точки зору, емульгатор, адсорбуючись на міжфазному кордоні, знижує міжфазний поверхневий натяг і в окремих випадках може призвести навіть до утворення рівноважних колоїдних систем (емульсії, одержувані з емульсолів) [1].

Целюлоза є структурним компонентом стінки первинних клітин зелених рослин і найбільш поширеною органічною сполукою на Землі. У наш час її використовують у багатьох областях застосування і галузях промисловості.

Волокна целюлози також застосовують в фільтрації рідин для отримання фільтруючого шару з інертного матеріалу. Крім того, целюлозу застосовують для отримання гідрофільних і високо абсорбуючих губок.

Нановолокниста целюлоза означає волокна, щонайменше частково подрібнені до первинних фібрил.

Фібрили розподіляються в різних шарах (які можуть містити лігнін і/або геміцелюлозу) з утворенням волокна. Крім того, окремі волокна пов'язані разом лігніном.

Чим менший розмір часток, тим вище ступінь дисперсності і більша величина питомої поверхні частинок. Так, при зниженні розміру часток з мікро до нано, ступінь дисперсності і питома поверхня зростають в тисячі разів.

Мета дослідження: дослідити фізико-хімічні властивості целюлозних нанофібрил та їх стабілізуючу здатність в емульсіях.

Матеріали і методи дослідження.

При проведенні дослідження були використані методи системного підходу, бібліографічного, інформаційного пошуку, а також узагальнення результатів пошуку. Для реалізації мети та поставлених завдань у процесі дослідження були враховані нормативні вимоги до фармацевтичної розробки лікарських засобів на території України та закордонних регуляторних органів.

Результати дослідження.

Агрегатна стійкість емульсій – це здатність зберігати в часі незмінними розміри крапель дисперсної фази, тобто протистояти коалесценції. Існує кілька факторів агрегатної стійкості:

- електростатичний фактор – навколо крапельок емульсії утворюються подвійні електричні шари і внаслідок цього виникає енергетичний бар'єр, що перешкоджає зближенню частинок до відстаней, на яких сили молекулярного тяжіння переважають над силами електростатичного відштовхування;
- адсорбційно-сольватний фактор – емульгатори, адсорбуючись на поверхні краплі, зменшують поверхневий натяг на кордоні «крапля-середовище» і роблять систему більш стійкою. Але якщо в якості емульгаторів використовуються колоїдні ПАР і ВМС, то створюється адсорбційно-сольватна оболонка, яка є структурованою;
- структурно-механічний фактор – на поверхні крапель утворюється шар молекул емульгатора, що володіє підвищеною в'язкістю і пружністю і перешкоджає злиттю крапель. Цей фактор відіграє головну роль, якщо емульгатором є ВМС і неіоногенні ПАР [2].

Класифікація емульгаторів.

1. Неорганічні електроліти.

Вони є найменш ефективними емульгаторами. Так, при додаванні тіоціанату калію KNCS до суміші «вода-масло» в невеликій концентрації можна отримати тимчасове розбавлене середовище I типу. Її відносна стійкість може бути пояснена виникненням подвійних електричних шарів на водній стороні міжфазної поверхні, які утворюються внаслідок вибіркової адсорбції SCN-іонів. Вони створюють малий негативний потенціал на міжфазній поверхні і щільність поверхневого заряду мала. Тому сили відштовхування між подвійними електричними шарами крапель також невеликі. Цей тип стабілізації занадто слабкий для отримання емульсії потрібної концентрації і з достатнім часом життя [4].

2. Колоїдні поверхнево-активні речовини.

Колоїдні поверхнево-активні речовини – дифільні молекули, що містять в своєму вуглеводневому радикала не менше 8-10 атомів вуглецю. Співвідношення між гідрофільними властивостями полярної групи і ліпофільними властивостями неполярної групи визначається гідрофільно-ліпофільним балансом – числом ГЛБ. Стабілізація емульсій колоїдними ПАР пов'язана з адсорбцією і певною орієнтацією молекул ПАР на поверхні крапель. Речовина С буде адсорбуватися на поверхні розділу фаз А і В, якщо воно буде в поверхневому шарі зрівнювати різницю полярностей цих фаз. Полярні групи ПАР звернені до полярної фази, а неполярні радикали – до неполярної фази (рис. 1) [5].

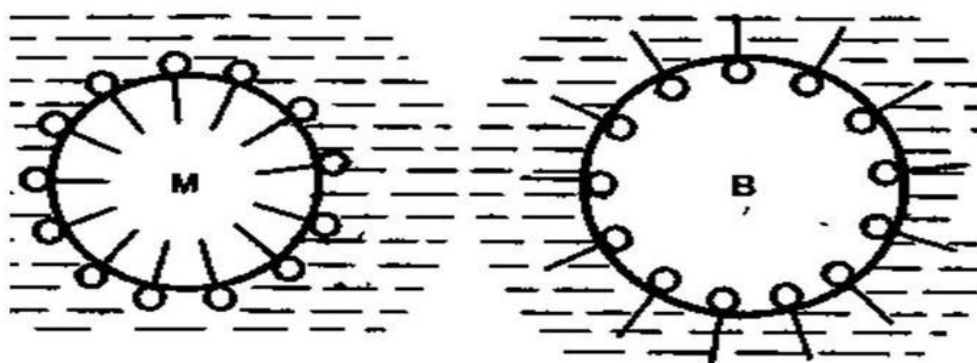


Рисунок 1. Стабілізуюча дія ПАР в емульсіях типу М/В та В/М.

Щоб ПАР могла захистити краплю від злиття з іншою, вона повинно створювати захисну оболонку зовні краплі. Тому вона повинно краще (але не повністю) розчиняться в рідині, яка є дисперсійним середовищем, ніж в рідині, з якої складається крапля. розчинність ПАР характеризується числом ГЛБ. Чим воно більше, тим сильніше баланс зрушає у бік гідрофільних властивостей, тим краще дана речовина розчиняється в воді.

Для того, щоб отримати хорошу емульгуючу здатність, зазвичай структура емульгатора містить матеріал, що має поглинаючі властивості. Такими матеріалами є зшиті полімери зі здатністю вбирати кількість рідини в багато разів більше їх власної маси. Органічні матеріали, які підходять для використання можуть включати в себе: полісахариди (зокрема карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)), поліпептиди, синтетичні гідрогелеві полімери (поліакрилати, поліакриламід, полівініловий спирт, полівінілпіридин і т.п.). Інші відповідні полімери включають в себе полівініламін, гідролізований крохмаль з щепленням акрилонітрилу, крохмаль з щепленням акрилової кислоти і кополімерами ізобутилена і малеїнового ангідриду і їх суміші).

Вважається, що механізм абсорбції таких поглинаючих матеріалів заснований на тому, що полімерний ланцюг містить безліч заряджених груп, що робить можливим для полімерної сітки абсорбувати водні рідини за допомогою осмотичних сил.

Матеріал, якій має емульгуючі властивості, часто знаходиться в формі невеликих частинок, які розміщені та містяться в волокнистої матриці. Волокниста матриця зазвичай складається з целюлозної пульпи термомеханічного, хімічного або хемітермомеханічного типу.

Одна проблема для всмоктуючих структур, полягає в тому, що важко розподілити і підтримувати матеріал в необхідному положенні як в процесі зберігання, так і в процесі використання виробу. Іншою проблемою для всмоктуючих структур, є так зване гелеве блокування. Дана проблема має місце тому, що поглинаючі частинки набухають і утворюють гель. Гелеві блоки переносять рідину і забезпечують зростання накопичення рідини в деяких частинах структури, тоді як інші частини структури стають більш-менш невикористовуваними.

Використання целюлозних нанофібрил дозволяє вирішити цю проблему, а також збільшує міцність гелю та колоїдну стійкість емульсії [3].

Зазвичай нанофібрили – це окремі фібрили (елементарні волокна), які мають діаметр, рівний або менше 100 нм, у всіх точках вздовж фібрили. Діаметр може варіюватися по її довжині. Нанофібрили можуть існувати як окремі фібрили і/або як пучки нанофібрил.

Целюлозні нанофібрили відносяться до антифібриляторних або волокнам з природних джерел, таких як деревні і недеревні рослини, реконструйована целюлоза і похідні зазначених волокон за допомогою хімічної, механічної, термічної обробки або будь-яка їх комбінація (рис. 2). Крім того, термін «целюлозний» також відноситься до целюлозних і целюлозовмісних волокнам, отриманим мікроорганізмами.

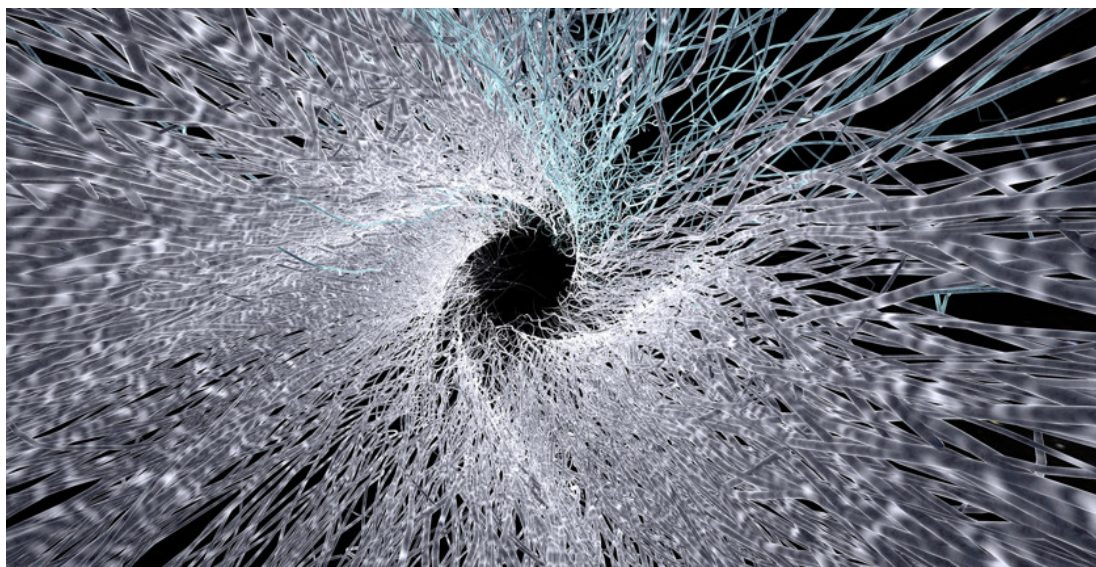


Рисунок 2. Структура целюлозної нанофібрили.

Висновки.

1. Зниження розмірів частинок речовини до нанорозмірів дозволяє перетворювати цю речовину в суперсорбент, суперкаталізатор, здійснювати його швидке перетворення в інший продукт, або ж створювати стійкі дисперсні системи. Нанодисперговані тверді речовини швидше розчиняються, а їх плавлення відбувається при більш низькій температурі.

2. Дисперсії кристалічних або аморфних наночасток целюлози можуть використовуватися для виготовлення прозорих захисних покриттів для спеціальних видів паперу. Крім того, додавання кристалічних наночастинок в косметичні креми і зубні пасту покращують текстуру і підсилюють ефект, очищення.

3. Перехід целюлози в наноформулу дозволяє значно розширити сфери її застосування.

4. Зараз використання нановолокон в харчовій промисловості, медицині і фармації виключено внаслідок відсутності дозволу регулюючих органів країни. Слід зазначити, що дозвіл відсутній і в інших країнах таких як Росія, США та інші.

5. Аморфні наночастинки целюлози здатні іммобілізувати і стабілізувати лікарські та біоактивні речовини, тобто слугувати в якості ефективного і біосумісного носія.

6. Використання нанофібрил целюлози в якості стабілізатора емульсії є цілком вигідною та продуктивною перспективою для фармацевтичної промисловості.

Список літератури.

1. Устойчивость эмульсии. Эмульгаторы и стабилизаторы эмульсий / Справочник химика. – Т.21. – С.№372
2. Эмульсии: получение, свойства, разрушение: Методические указания к лабораторным работам / Самар. гос.техн. ун-т; Л.В. Кольцов, М.А. Лосева. - Самара, 2017. - 18 с.
3. Патент RU2011129809А Супервпитывающий полимерный композит, содержащий супервпитывающий полимер и целлюлозные наночастицы / Розалия Битис, Схабира Аббас, Кент Мальмгрен, Микаэль Ларссон, Анетт Ларссон: Ска Хайджин Продактс Аб – опубл. 19.12.2018
4. Moschakis, T., , Chantzou, N., , Biliaderis, C. G., , & Dickinson, E., (2018). Microrheology and microstructure of water-in-water emulsions containing sodium caseinate and locust bean gum. Food & function, 9(5), 2840–2852. <https://doi.org/10.1039/c7fo01412k>
5. Технологія ліків промислового виробництва: Підруч. для студ. вищ. фармац. навч. закл. і фармац. ф-тів вищ. мед. навч. закл. III—IV рівнів акредитації / В. І. Чуєшов, Л.М. Хохлова, О. О. Ляпунова та ін.; За ред. В. І. Чуєшова — Х.: Вид-во НФаУ; Золоті сторінки, 2003. — 720 с.

Стаття надійшла до редакції в листопаді 2018 року.