DOI:
УДК 547.458.1

Получение стабильных эмульсионных систем на основе продуктов реакционной экструзии хитозана и олеиновой кислоты

В.В. Кузнецов*, М.А. Хавпачев, К.Е. Гончарова, П.Л. Иванов, А.Н. Зеленецкий, Т.А. Акопова

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
**E-mail: vv.kuznetsov@ispm.ru*

Аннотация. Разработан подход к получению устойчивых эмульсий типа «масло в воде» с использованием продукта взаимодействия хитозана с олеиновой кислотой в качестве амфифильного эмульгатора. Продукт получали методом безрастворной реакционной экструзии в двухшнековом экструдере без применения растворителей и катализаторов. Данные инфракрасной спектроскопии указывают на образование ионных ассоциатов и возможное формирование амидных связей между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами олеиновой кислоты в процессе механохимической обработки. Диспергирование продукта в разбавленном водном растворе уксусной кислоты с последующей ультразвуковой обработкой приводит к формированию эмульсий, сохраняющих агрегативную устойчивость не менее 30 сут. Методами оптической микроскопии и селективного окрашивания установлено, что дисперсная фаза представлена каплями олеиновой кислоты со средним диаметром 5–8 мкм. Положительные значения ζ-потенциала и снижение агрегативной устойчивости при добавлении низкомолекулярного электролита свидетельствуют о существенном вкладе электростатических взаимодействий в стабилизацию эмульсий.

Ключевые слова: хитозан, олеиновая кислота, реакционная экструзия, сдвиговые деформации, эмульсии

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (шифр темы FFSM-2025-0001).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – АТА, ЗАН; анализ данных литературы и экспериментальных данных – КВВ, ХМА, ГКЕ, ИПЛ, АТА, ЗАН; проведение экспериментальных работ – КВВ, ИПЛ, ГКЕ; написание (подготовка оригинального текста) – КВВ, ХМА; работа со списком литературы и рисунками – ИПЛ, ГКЕ; написание (редактирование и рецензирование) – ХМА, ГКЕ, ИПЛ, АТА, ЗАН.

Благодарности. Исследования методами ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и измерения электрокинетического потенциала образцов, исследованных в настоящей работе, выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Центр исследований полимеров» ИСПМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2025-0001) 2025–2027 гг. (рук. С.Н. Чвалун).

Ссылка для цитирования: Кузнецов В.В., Хавпачев М.А., Гончарова К.Е., Иванов П.Л., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А. Получение стабильных эмульсионных систем на основе продуктов реакционной экструзии хитозана и олеиновой кислоты. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 803–817. https://doi.org/

© Кузнецов В.В., Хавпачев М.А., Гончарова К.Е., Иванов П.Л., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 6, pp. 803–817

DOI:

Preparation of Stable Emulsions Using Chitosan–Oleic Acid Reactive Extrusion Products

V.V. Kuznetsov*, M.A. Khavpachev, K.E. Goncharova, P.L. Ivanov, A.N. Zelenetskii, T.A. Akopova

N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
**E-mail:vv.kuznetsov@ispm.ru*

Abstract. A method for preparing stable oil-in-water emulsions using the reaction product of chitosan and oleic acid as an amphiphilic emulsifier was developed. The product was prepared by solvent-free reactive extrusion in a twin-screw extruder without the use of solvents or catalysts. Infrared spectroscopy data indicate the formation of ionic associates and the possible formation of amide bonds between the amino groups of chitosan and the carboxyl groups of oleic acid during mechanochemical treatment. Dispersion of the product in a dilute aqueous solution of acetic acid followed by ultrasonication results in emulsions that remain stable against aggregation for at least 30 days. Optical microscopy combined with selective staining identified oleic acid droplets with a mean diameter of 5–8 μm as the dispersed phase. Positive ζ-potential values and a decrease in aggregation stability upon addition of a low-molecular-weight electrolyte indicate a significant contribution of electrostatic interactions to emulsion stabilization.

Keywords: chitosan, oleic acid, reactive extrusion, shear stress, emulsions

Funding. This work is supported by the Ministry of science and higher education of Russian Federation in terms of project FFSM-2025-0001.

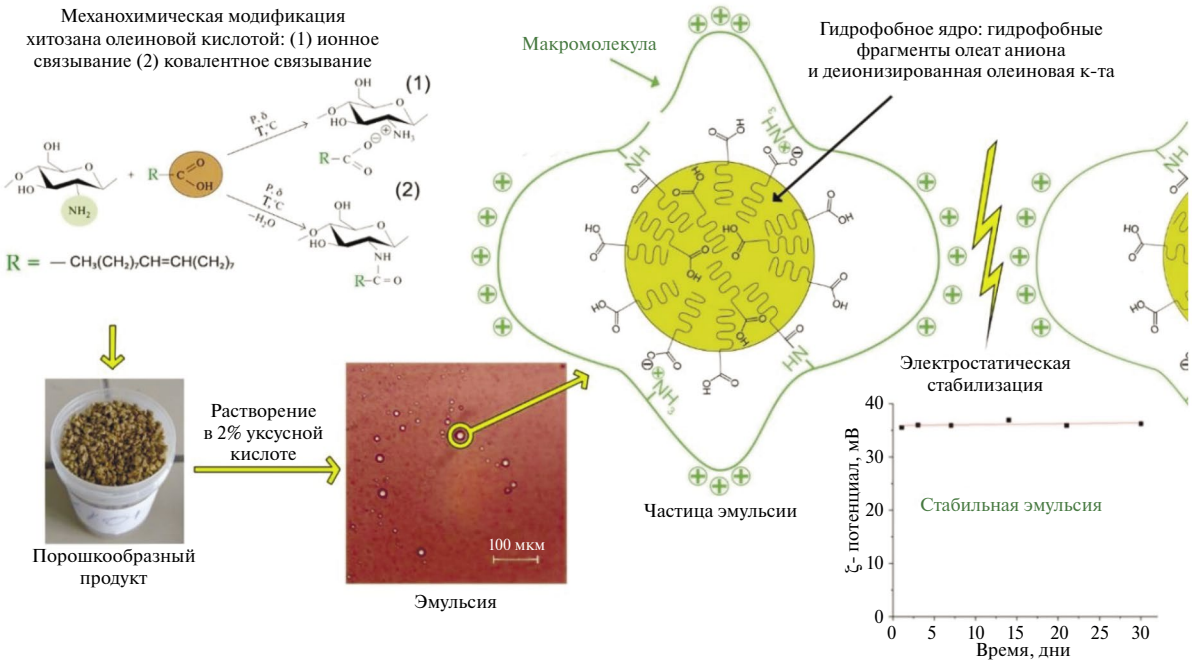
Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Concept of the research – ATA, ZAN; analysis of literature and experimental data – KVV, KhMA, GKE, IPL, ATA, ZAN; writing (writing of the original article text) – KVV, KhMA; experimental work – KVV, GKE, IPL; list of references and figures – GKE, IPL; writing (editing and revising) – KhMA, GKE, IPL, ATA, ZAN.

Acknowledgements. FTIR spectroscopy, optical microscopy and laser microelectrophoresis investigations of substances and materials described in this work were performed using hardware and devices of «Polymer investigation complex» of Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials with financial support of Ministry of Science and Education of Russia (project № FFSM-2025-0001), 2025–2027 (supervised by S.N. Chvalun).

For Citation: Kuznetsov V.V., Khavpachev M.A., Goncharova K.E., Ivanov P.L., Zelenetskii A.N., Akopova T.A. Preparation of Stable Emulsions Using Chitosan–Oleic Acid Reactive Extrusion Products. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):803–817. (In Russ.)
https://doi.org/

© Kuznetsov V.V., Khavpachev M.A., Goncharova K.E., Ivanov P.L., Zelenetskii A.N., Akopova T.A., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Эмульсионные системы типа «масло–вода» находят широкое применение в фармацевтической, пищевой, косметической и биомедицинской отраслях в качестве эффективных платформ для инкапсуляции, транспорта и контролируемого высвобождения гидрофобных биологически активных веществ [1, 2]. Использование эмульсий позволяет обеспечить солюбилизацию и диспергирование труднорастворимых соединений в водной среде, защитить их от окислительной и гидролитической деградации, увеличить биодоступность и способствовать пролонгированному высвобождению активных компонентов. В последние годы особое внимание уделяется разработке эмульсионных систем на основе биосовместимых и биоразлагаемых компонентов [3, 4].

Устойчивость эмульсий в значительной степени определяется свойствами эмульгатора, способного адсорбироваться на границе раздела фаз и формировать межфазный слой, препятствующий агрегации и коалесценции капель. Наряду с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами в качестве стабилизаторов все шире рассматриваются природные полимеры и их производные, позволяющие получать устойчивые дисперсные системы и расширять возможности применения биосовместимых компонентов [5–8].

Среди природных полимеров особый интерес представляет хитозан (ХТЗ) – линейный аминополисахарид, получаемый частичным деацетилированием хитина [9]. Сочетание биосовместимости, биоразлагаемости, поликатионной природы и способности к химической модификации определяет перспективность ХТЗ как функционального компонента биотехнологических и дисперсных систем [9, 10]. Показано, что введение ХТЗ способно существенно влиять на структуру и реологические свойства многокомпонентных биополимерных систем [11]. Вместе с тем применение нативного ХТЗ ограничивается его низкой растворимостью в воде при нейтральных и близких к физиологическим значениях pH, а высокая гидрофильность макромолекул снижает их межфазную активность и эффективность ХТЗ как самостоятельного эмульгатора [9, 12].

Одним из способов направленного регулирования свойств ХТЗ является его химическая модификация. Введение гидрофильных фрагментов позволяет повысить растворимость полимера и расширить диапазон условий его применения. В частности, прививочная полимеризация *N*-винилпирролидона на ХТЗ приводит к получению водорастворимых производных, представляющих интерес для пищевых и биотехнологических применений [13, 14]. В случае эмульсионных систем перспективным является другой подход – введение гидрофобных фрагментов при сохранении части ионогенных аминогрупп ХТЗ. Такая модификация позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс макромолекул и повышать их сродство к границе раздела «масло–вода» [9, 15]. Способность ХТЗ и его производных участвовать в образовании и стабилизации эмульсий была продемонстрирована в ряде работ [12, 15, 16]. Показано, что состояние ионогенных групп ХТЗ, определяемое pH среды, существенно влияет на размер капель и устойчивость таких систем [12, 16].

Введение алкильных или ацильных фрагментов в структуру ХТЗ приводит к формированию амфифильных производных, сочетающих гидрофильные участки полисахаридной цепи и гидрофобные

заместители. Такие соединения способны к самоорганизации в водной среде, проявляют межфазную активность и могут выполнять функцию макромолекулярных эмульгаторов [12, 15, 17]. Одним из распространенных способов их получения является ацилирование аминогрупп ХТЗ жирными кислотами [18]. В частности, известны производные ХТЗ, включающие фрагменты линолевой и олеиновой кислот (ОК) [19–23].

Несмотря на эффективность таких подходов, многие методы гидрофобной модификации ХТЗ основаны на проведении реакций в растворах и требуют использования органических растворителей, активирующих реагентов и последующей многостадийной очистки продуктов. Указанные обстоятельства существенно усложняют технологию получения производных и ограничивают перспективы их практического применения, особенно в областях, предъявляющих повышенные требования к биосовместимости и чистоте материалов, включая пищевые, фармацевтические и биомедицинские технологии [24–26].

В связи с этим значительный интерес представляют механохимические методы модификации полимеров, в частности безрастворная реакционная экструзия. Данный подход позволяет осуществлять полимераналогичные реакции в условиях интенсивного механического воздействия без использования растворителей и активаторов [27, 28]. В наших предыдущих работах была показана возможность получения этим методом различных производных ХТЗ, в том числе содержащих гидрофобные заместители [28–32]. При этом применение реакционной экструзии не ограничивается гидрофобизацией полимера. Так, были получены привитые сополимеры ХТЗ с поливиниловым спиртом, растворимые в нейтральной водной среде [33]. Таким образом, варьирование природы модифицирующего компонента позволяет направленно изменять гидрофильно-гидрофобные свойства производных ХТЗ.

Перспективность применения амфифильных производных ХТЗ, синтезированных твердофазным способом, в дисперсных системах была показана ранее. В частности, сополимеры ХТЗ и поли(D,L-лактида) обеспечивали стабилизацию эмульсий типа «масло–вода» при формировании микросфер полилактида без введения дополнительных эмульгаторов [31]. Показана также возможность применения алкилированных производных ХТЗ в качестве макромолекулярных стабилизаторов полимерных дисперсных систем [34].

Целью настоящей работы являлось получение продукта взаимодействия ХТЗ с ОК (ХТЗ–ОК) методом безрастворной реакционной экструзии и исследование его способности стабилизировать эмульсии типа «масло–вода». Коллоидно-химическую характеристику полученных эмульсий проводили путем определения природы дисперсной фазы, размера и распределения по размерам капель, электрокинетических характеристик и агрегативной устойчивости при хранении. Влияние низкомолекулярного электролита на ζ-потенциал и устойчивость эмульсий исследовали для оценки вклада электростатических взаимодействий в механизм стабилизации системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали хитин краба (влажность 4.3%, зольность 1.8%; Xiamen Fine Chemical Import & Export Co., Ltd., Китай). ХТЗ получали методом механохимического щелочного деацетилирования хитина в соответствии с ранее опубликованными методиками [35]. Средневязкостная молекулярная масса и степень деацетилирования ХТЗ составляли 95 кДа и 90% соответственно.

В качестве ацилирующего агента использовали ОК («х.ч.», ЛенРеактив, Санкт-Петербург). Дисперсионную среду готовили с применением ледяной уксусной кислоты («х.ч.», Русхим, Москва). В исследованиях влияния низкомолекулярного электролита на устойчивость эмульсий использовали ацетат натрия («х.ч.», Русхим, Москва). Идентификацию дисперсной фазы проводили с использованием гидрофобного красителя Судан III («ч.д.а.», Мосреактив, Москва). Все растворы готовили на деионизованной воде.

МЕТОДЫ

Твердофазная модификация хитозана олеиновой кислотой

Механохимическую модификацию ХТЗ олеиновой кислотой осуществляли методом реакционной экструзии в двухшнековом опытно-промышленном экструдере Berstorff ZE-40 (диаметр шнека 40 мм, отношение длины шнека к диаметру $L/D = 21$).

Реакционную смесь готовили смешением 340 г ХТЗ и 146 г ОК. Количество структурных звеньев ХТЗ в указанной навеске составляло 2.06 моль, а количество свободных аминогрупп – 1.85 моль. Навеска ОК соответствовала 0.517 моль. Массовое соотношение ХТЗ и ОК составляло 70:30. При расчете на структурные звенья молярное соотношение ХТЗ и ОК составляло 1:0.25, тогда как при расчете на содержание свободных аминогрупп данное соотношение составляло 1:0.28.

Экструзионную обработку проводили при температуре 60°C в условиях воздействия давления и интенсивных сдвиговых деформаций. Скорость вращения шнеков составляла 60 об/мин, нагрузка на привод экструдера поддерживалась в диапазоне 10–15 А. Количество циклов обработки – 3. После завершения экструзионной обработки продукт охлаждали до комнатной температуры.

Очистка продукта

Продукт реакционной экструзии подвергали многократной экстракции этанолом с целью удаления несвязанной ОК. Навеску образца массой 1.000 г диспергировали в 50 мл водно-этанольного раствора (объемная доля этанола 96.3%) и перемешивали

на магнитной мешалке в течение 3 ч при комнатной температуре. После завершения перемешивания суспензию центрифугировали, надосадочную жидкость отделяли, а полученный осадок повторно диспергировали в свежей порции экстрагента. Процедуру экстракции повторяли до достижения постоянной массы высушенного продукта после последовательных циклов экстракции.

В качестве дополнительного контроля процесса экстракции после удаления растворителя из отделенной надосадочной фазы гравиметрически определяли массу нелетучего остатка. Полученные значения сопоставляли с изменением массы образца в ходе последовательных циклов экстракции. Количество удаляемой и сохраняющейся после экстракции фракций оценивали по материальному балансу исходного и очищенного продуктов. За окончательный результат принимали среднее значение, полученное по результатам трех независимых определений.

Очищенные образцы использовали для анализа химической структуры методом инфракрасной спектроскопии, а также для приготовления модельных эмульсионных систем с добавлением ОК.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопические исследования проводили на Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 (США). Спектры регистрировали при разрешении 4 $см^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью приставки Gladi ATR (Pike Technologies, США), используя в качестве элемента внутреннего отражения алмаз ($n = 2.4$; угол падения излучения 45°). Результаты анализировали в виде спектров поглощения. Регистрацию и все дальнейшие манипуляции со спектрами проводили с помощью пакета программ Bruker Opus (version 7.0). Спектры всех исследованных образцов, содержащих ХТЗ, нормированы с использованием в качестве внутреннего стандарта составной полосы валентных колебаний С–О пиранозного цикла 1070 $см^{-1}$ [36]. Интерпретация полос проведена в соответствии с данными работ [36–40].

Получение эмульсионных систем

Исследовали два типа эмульсионных систем. Эмульсии первого типа получали диспергированием неочищенного продукта реакционной экструзии ХТЗ–ОК в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты (pH дисперсионной среды 2.60). Содержание продукта ХТЗ–ОК в системе составляло 0.25 или 1.0 масс. % в расчете на общую массу эмульсионной системы.

Полученные дисперсии перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего подвергали ультразвуковой обработке на генераторе И10-0.63 («Инлаб-Ультразвук», Россия) при частоте 23 кГц. Обработку проводили тремя последовательными циклами продолжительностью по 1 мин с паузами между циклами для предотвращения перегрева образца. Суммарная продолжительность ультразвукового воздействия составляла 3 мин.

Контрольную систему готовили из немодифицированного ХТЗ и ЛК при том же соотношении компонентов, что и в продукте реакционной экструзии. Все стадии приготовления проводили в тех же условиях, что и для эмульсий на основе ХТЗ–ОК. Сопоставление исследуемой и контрольной систем позволило оценить роль механохимической модификации в формировании устойчивых эмульсий.

Эмульсии второго типа получали с использованием ХТЗ–ОК, предварительно очищенного от свободной ОК по описанной выше методике. Модифицированный ХТЗ растворяли в 2%-ном растворе уксусной кислоты, после чего вводили ОК в количестве, соответствующем содержанию свободной кислоты в исходном неочищенном продукте. Эмульгирование проводили в тех же условиях перемешивания и ультразвуковой обработки, что и для остальных образцов. Сформированные системы использовали для оценки способности очищенного продукта ХТЗ–ОК выполнять функцию амфифильного эмульгатора и стабилизировать эмульсии типа «масло–вода».

Оптическая микроскопия

Морфологию и размерные характеристики дисперсной фазы исследовали методом оптической микроскопии. Каплю эмульсии помещали на предметное стекло, накрывали покровным стеклом и анализировали на микроскопе Carl Zeiss Axioskop 40 A Pol (Германия), оснащенном цифровой камерой AxioCam, при увеличении ×50. Для каждого образца регистрировали не менее десяти независимых микрофотографий из различных областей препарата.

Размеры капель определяли методом компьютерной обработки изображений с использованием программного обеспечения Altami Studio версии 3.5.

Для каждого образца анализировали от 200 до 250 индивидуальных капель, по результатам измерений рассчитывали их средний диаметр и распределение по размерам. Статистическую обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения OriginPro 9.0.

Окрашивание дисперсной фазы Суданом III

Идентификацию дисперсной фазы проводили с использованием липофильного красителя Судан III. Эмульсию готовили по описанной выше методике с использованием ХТЗ–ОК, предварительно очищенного от свободной ОК. Перед эмульгированием Судан III растворяли в ОК до получения однородно окрашенного раствора. После ультразвуковой обработки образцы исследовали методом оптической микроскопии. Локализацию красителя оценивали по распределению окраски между дисперсной и непрерывной фазами системы.

Определение ζ-потенциала

Электрокинетический потенциал частиц определяли на анализаторе ζ-потенциала MICROTRAC Zetatrac (США). В качестве объекта исследования использовали эмульсию с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. %. Измерения проводили через 1, 3, 7, 14 и 30 дней после приготовления эмульсии при хранении образцов в комнатных условиях. Для каждой временной точки проводили не менее пяти измерений. Полученные данные обрабатывали статистически с расчетом среднего значения и стандартного отклонения.

Исследование влияния ацетата натрия на устойчивость эмульсий

Для оценки вклада электростатических взаимодействий в стабилизацию эмульсий исследовали влияние низкомолекулярного электролита на ζ-потенциал и агрегативную устойчивость системы. Эмульсию с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. %, приготовленную по описанной выше методике, разделяли на несколько проб одинакового объема. Контрольную пробу оставляли без добавления электролита, а в остальные вводили ацетат натрия до конечных концентраций 0.05, 0.10, 0.50 и 1.00 масс. %. Указанные массовые концентрации ацетата натрия пересчитывали в соответствующие молярные концентрации с целью построения зависимости ζ-потенциала от содержания электролита в системе. После добавления соли образцы перемешивали в течение 1 ч и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Затем определяли ζ-потенциал частиц и визуально оценивали признаки нарушения агрегативной устойчивости и фазового разделения.

Сопоставление контрольной пробы с образцами, содержащими ацетат натрия, позволило оценить влияние ионной силы среды на электрокинетические характеристики и агрегативную устойчивость эмульсии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия хитозана с олеиновой кислотой в твердой фазе

ИК-спектры исходного ХТЗ и ОК представлены на рис. 1. Наблюдаемые характеристические полосы поглощения соответствуют строению исходных соединений и согласуются с литературными данными [35, 41].

В спектре ОК (рис. 1, спектр *1*) широкая полоса в области 3300–2500 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями О–Н карбоксильной группы, участвующей в образовании межмолекулярных водородных связей. Интенсивные полосы при 2920 и 2850 $см^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям С–Н метиленовых групп алифатической цепи, а наиболее интенсивная полоса при 1710 $см^{-1}$ – валентным колебаниям С=О карбоксильной группы. Кроме того, для ОК характерна слабая полоса около 3000 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями связи =С–Н при двойной связи в углеводородной цепи [41].

В спектре ХТЗ (рис. 1, спектр *2*) широкая интенсивная полоса в области 3700–2500 $см^{-1}$ обусловлена перекрывающимися валентными колебаниями О–Н и N–Н групп, участвующих в образовании водородных связей. Полосы при 2921 и 2875 $см^{-1}$ относятся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей С–Н. Полоса около 1650 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям С=О остаточных *N*-ацетильных фрагментов (Амид I), а полоса при 1595 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям первичных аминогрупп NH_2. Полосы в области 1150–1000 $см^{-1}$ характеризуют колебания связей С–О–С и С–О полисахаридной цепи ХТЗ [35].

Характер взаимодействия между ХТЗ и ОК оценивали по изменениям в спектре продукта механохимической обработки ХТЗ–ОК относительно спектров исходных компонентов (рис. 1, спектр *3*). Наиболее заметные изменения наблюдаются в области 1800–1300 $см^{-1}$. В спектре продукта возрастает интенсивность полосы поглощения в области около 1650 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям типа Амид I. Поскольку в исходном ХТЗ данная полоса обусловлена преимущественно остаточными *N*-ацетильными группами, ее усиление после механохимической обработки может свидетельствовать о появлении дополнительных амидных фрагментов в структуре полимера. Это позволяет предположить, что в процессе реакционной экструзии часть карбоксильных групп ОК вступает во взаимодействие с аминогруппами ХТЗ с образованием ковалентных амидных связей.

Одновременно в спектре продукта ХТЗ–ОК наблюдается увеличение поглощения в области 1550–1450 $см^{-1}$ с формированием широкого плеча, которое отсутствует в спектре исходного ХТЗ. Изменение характера поглощения в данной спектральной области может быть связано с валентными колебаниями карбоксилатных групп COO^{-}, что, в свою очередь, позволяет предположить наряду с амидообразованием наличие кислотно-основного взаимодействия, сопровождающегося формированием ионных пар между карбоксилат-анионами и протонированными аминогруппами полимера. С таким предположением согласуется также изменение формы широкой полосы в области 3600–3000 $см^{-1}$, отражающее перестройку системы водородных связей и изменение окружения аминных и гидроксильных групп полимера.

В то же время положение и относительная интенсивность полос, относящихся к полисахаридному остову ХТЗ (область 1150–1000 $см^{-1}$), изменяются незначительно. Это указывает на сохранение основной структуры макромолекулы в процессе механохимической обработки и свидетельствует о том, что модификация затрагивает преимущественно функциональные группы полимерной цепи.

Таким образом, совокупность наблюдаемых спектральных изменений согласуется с протеканием взаимодействия между ХТЗ и ОК в условиях реакционной экструзии. Полученные данные указывают на возможность реализации двух параллельных направлений

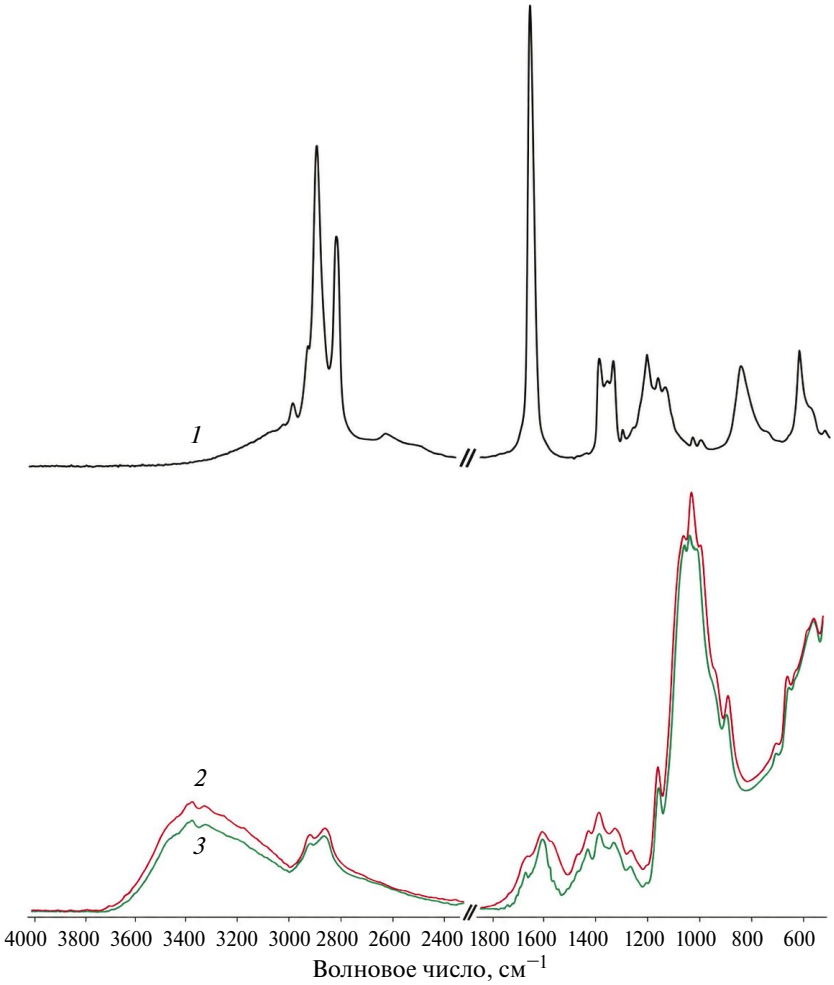


Рис. 1. ИК-спектры ОК (*1*), исходного ХТЗ (*2*) и ХТЗ–ОК после удаления избытка непрореагировавшей кислоты (*3*)
Fig. 1. IR spectra of OA (*1*), initial CS (*2*), and CS–OA after removal of excess unreacted acid (*3*)

процесса. Первое связано с кислотно-основным взаимодействием между аминогруппами ХТЗ и карбоксильными группами ОК с образованием ионных комплексов. Второе предполагает образование ковалентных амидных связей в результате взаимодействия аминогрупп полимера с карбоксильными группами кислоты. Хотя данные ИК-спектроскопии не позволяют однозначно разделить вклад каждого из указанных процессов, в целом они указывают на химическое взаимодействие компонентов в ходе механохимической обработки.

Стоит отметить, что полученные спектральные данные согласуются с ранее установленной способностью ХТЗ образовывать ионные комплексы с карбоновыми кислотами при механохимической обработке [42].

Практический интерес представляют ХТЗ–ОК, способные выполнять функцию эмульгирующих и стабилизирующих агентов. Так, в работе [23] показано, что комплексы, образующиеся при взаимодействии ХТЗ с ОК в растворе, эффективно стабилизируют эмульсии типа «масло–вода» за счет формирования ионных ассоциатов между протонированными аминогруппами ХТЗ и карбоксилат-анионами ОК. При этом ионизированные формы ОК выполняют роль промежуточного звена между гидрофильными цепями ХТЗ и гидрофобными ассоциатами неионизированных молекул кислоты.

В отличие от описанного растворного подхода, реакционная экструзия позволяет проводить процесс в одну стадию без использования растворителей. Наличие в полученном продукте гидрофобных фрагментов ОК в сочетании с протонируемыми аминогруппами ХТЗ создает предпосылки для проявления амфифильных свойств. Поэтому дальнейшее исследование было направлено на оценку способности ХТЗ–ОК к формированию и стабилизации эмульсионных систем.

Формирование и устойчивость эмульсионных систем ХТЗ–ОК

Способность продукта ХТЗ–ОК формировать и стабилизировать эмульсионные системы типа «масло–вода» исследовали на двух типах систем, описанных

в экспериментальной части. Неочищенный продукт реакционной экструзии содержал свободную ОК, способную формировать масляную фазу. После экстракционной очистки в составе ХТЗ–ОК сохранялось 7.8 масс. % ОК, что соответствует 26% от ее исходного количества. Следовательно, около 74% введенной ОК находилось в несвязанном состоянии и могло формировать дисперсную фазу эмульсии.

Исследование очищенного ХТЗ–ОК с отдельно введенной ОК позволяло оценить способность модифицированного ХТЗ выполнять функцию эмульгатора после удаления несвязанной кислоты.

Сразу после приготовления исследуемая и контрольная системы представляли собой визуально однородные опалесцирующие дисперсии. Однако при хранении наблюдались существенные различия в их устойчивости. Эмульсии на основе ХТЗ–ОК сохраняли однородность и характерную опалесценцию по всему объему в течение 30 сут без визуально заметных признаков фазового разделения.

В отличие от них контрольная система на основе немодифицированного ХТЗ и ОК уже через 24 ч проявляла признаки дестабилизации. В верхней части образца появлялась область пониженной мутности и опалесценции (рис. 2), свидетельствующая о нарушении равномерности распределения дисперсной фазы по объему системы. Наблюдаемое изменение свидетельствует о снижении устойчивости эмульсии и появлении начальных признаков ее расслоения.

Полученные результаты показывают, что совместное присутствие ХТЗ и ОК, а также применение ультразвукового диспергирования сами по себе не обеспечивают формирование устойчивой эмульсионной системы. Простое смешение компонентов приводит лишь к временному диспергированию масляной фазы, после чего система постепенно теряет агрегативную устойчивость. Напротив, предварительная механохимическая обработка обеспечивает образование продукта, способного эффективно стабилизировать межфазную границу и препятствовать коалесценции капель дисперсной фазы.

Таким образом, устойчивость исследуемых эмульсий определяется не только составом системы и условиями диспергирования, но и особенностями взаимодействия ХТЗ с ОК, возникающими в процессе реакционной экструзии. Формирование ионных и, вероятно, ковалентных связей между ХТЗ и ОК приводит к возникновению амфифильных свойств, благодаря которым модифицированный полимер способен выполнять функцию эффективного эмульгатора и стабилизатора эмульсий типа «масло–вода».

Оптическая микроскопия эмульсионных систем ХТЗ–ОК

Морфологию эмульсионных систем исследовали методом оптической микроскопии. На микрофотографиях эмульсий с концентрацией ХТЗ–ОК 0.25 и 1.0 масс. % наблюдаются капли дисперсной фазы сферической формы, равномерно распределенные в непрерывной фазе (рис. 3).

Анализ распределения капель по размерам показал, что в эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % их диаметр находится в диапазоне от 1 до 18 мкм, а максимум распределения соответствует значению около 8 мкм (рис. 3а). Распределение характеризуется сравнительно большой шириной. Наряду с преобладающей фракцией диаметром 6–10 мкм присутствует небольшое количество более крупных капель, формирующих правую ветвь распределения.

Для эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 1.0 масс. % наблюдается смещение распределения в область меньших размеров (рис. 3б). Максимум распределения соответствует диаметру около 4.5–5.0 мкм, при этом

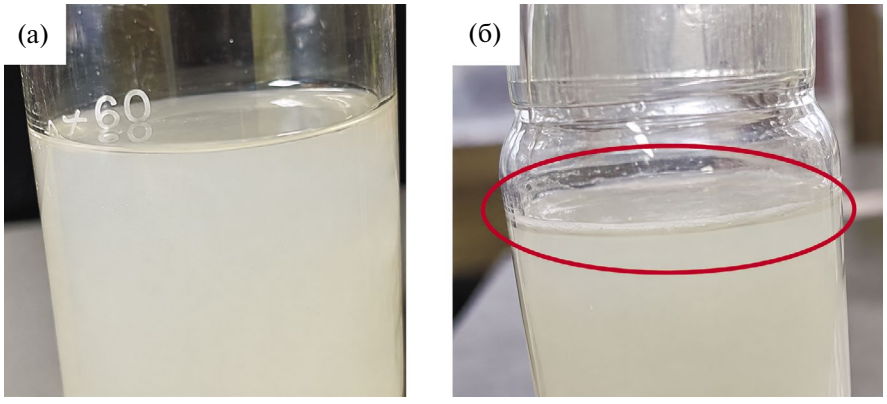


Рис. 2. Сравнение устойчивости эмульсионных систем: (а) эмульсия с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % после 30 сут хранения; (б) контрольная система на основе немодифицированного ХТЗ и ОК через 24 ч после приготовления. Красным контуром выделена область снижения мутности и опалесценции

Fig. 2. Comparison of emulsion system stability: (a) emulsion with CS–OA content of 0.25 wt % after 30 days of storage; (б) control system based on unmodified CS and OA 24 h after preparation. The region of reduced turbidity and opalescence is highlighted with a red outline

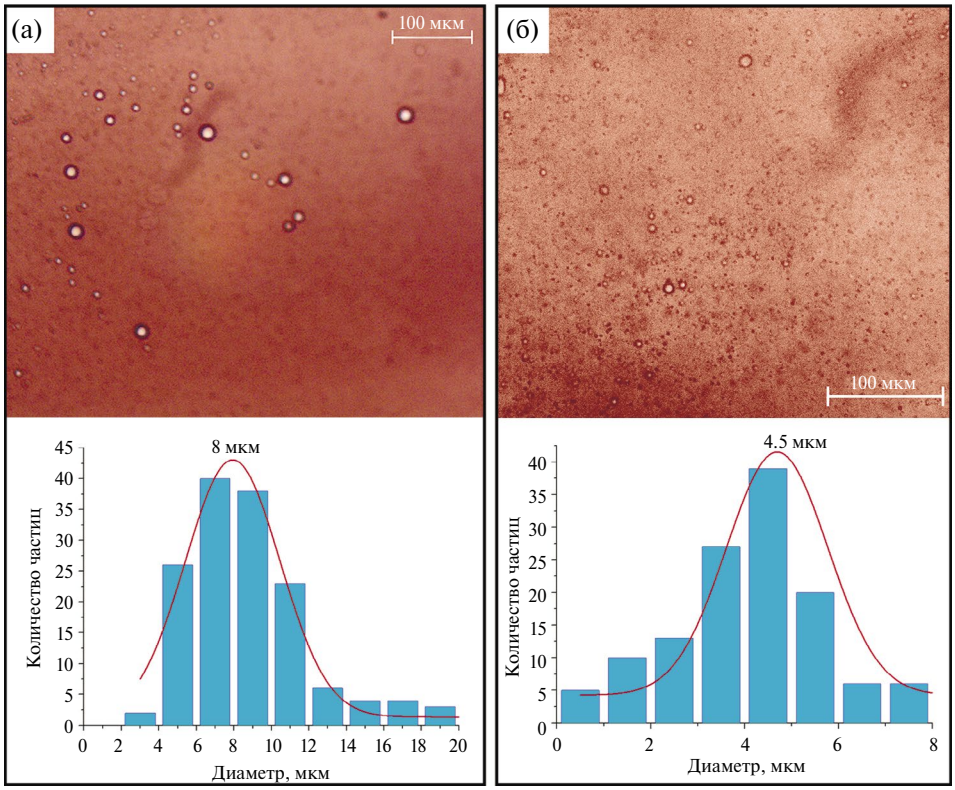


Рис. 3. Оптические микрофотографии эмульсий и соответствующие распределения капель дисперсной фазы по размерам при содержании ХТЗ–ОК 0.25 (а) и 1.0 масс. % (б)

Fig. 3. Optical micrographs of emulsions and corresponding size distributions of dispersed phase droplets at a CS–OA content of 0.25 (a) and 1.0 wt % (б)

распределение является более узким по сравнению с системой, содержащей 0.25 масс. % ХТЗ–ОК. Таким образом, увеличение содержания продукта механохимической модификации при выбранных условиях приготовления сопровождается уменьшением среднего размера капель и формированием более однородной по размерам дисперсной фазы.

Наблюдаемая зависимость может быть связана с увеличением содержания амфифильного компонента, способного адсорбироваться на межфазной границе и препятствовать последующему слиянию капель. Более высокая концентрация модифицированного ХТЗ может способствовать более полному покрытию поверхности дисперсной фазы в процессе ультразвукового эмульгирования.

Устойчивость эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % оценивали по изменению среднего диаметра капель в течение 30 сут хранения. Как видно из рис. 4, средний диаметр капель на протяжении всего периода наблюдения остается практически постоянным и составляет около 8 мкм. Наблюдаемые колебания не выходят за пределы экспериментального разброса и не свидетельствуют о наличии направленного изменения размеров капель.

Отсутствие заметного увеличения диаметра капель указывает на подавление процессов коалесценции и сохранение дисперсной структуры системы в течение длительного времени. Полученные результаты хорошо согласуются с данными визуального наблюдения, согласно которым эмульсии на основе ХТЗ–ОК сохраняют однородность и опалесценцию в течение не менее 30 сут хранения без признаков фазового разделения.

Сопоставление этих данных с результатами, полученными для контрольной системы на основе немодифицированного ХТЗ и ОК, свидетельствует о существенном влиянии механохимической модификации на устойчивость эмульсий. В то время как контрольные образцы проявляют признаки дестабилизации уже через 24 ч после приготовления, эмульсии на основе ХТЗ–ОК сохраняют постоянный размер капель и агрегативную устойчивость в течение 30 сут. Предполагается, что стабилизация системы обусловлена адсорбцией модифицированного ХТЗ на поверхности капель. Протонированные аминогруппы полимера обеспечивают положительный поверхностный заряд и электростатическое отталкивание между каплями, тогда как адсорбционный слой может дополнительно препятствовать их сближению и коалесценции.

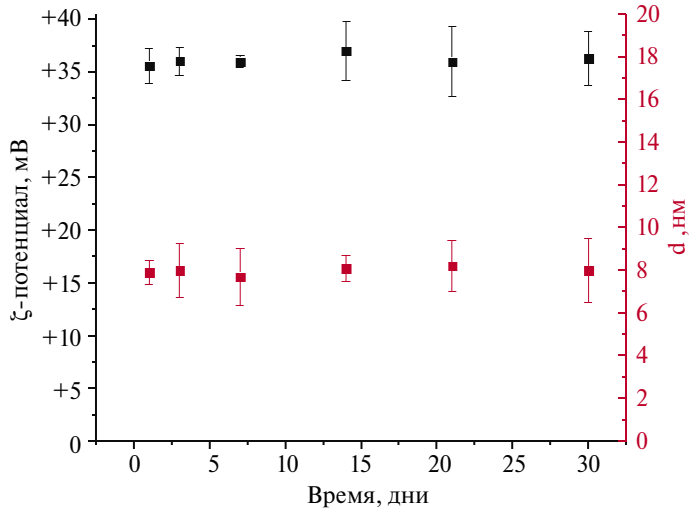


Рис. 4. Зависимость ζ-потенциала (черные квадраты) и среднего диаметра капель (красные квадраты) эмульсии с концентрацией ХТЗ–ОК 0.25 масс. % от времени хранения

Fig. 4. Dependence of the zeta potential (black squares) and average droplet diameter (red squares) of the emulsion with a CS–OA concentration of 0.25 wt % on storage time

Исследование природы дисперсной фазы эмульсии методом селективного окрашивания

Природа наблюдаемых в эмульсии дисперсных частиц была исследована методом селективного окрашивания с использованием липофильного красителя Судан III. Микроскопический анализ выявил большое количество окрашенных сферических капель, распределенных в объеме непрерывной фазы (рис. 5), которая оставалась практически неокрашенной. Липофильный характер Судана III обусловливает его преимущественную локализацию в гидрофобной фазе, поэтому наблюдаемое распределение красителя указывает на присутствие ОК в составе дисперсной фазы.

Таким образом, результаты селективного окрашивания показывают, что ОК образует дисперсную фазу в виде капель, что соответствует эмульсии типа «масло–вода».

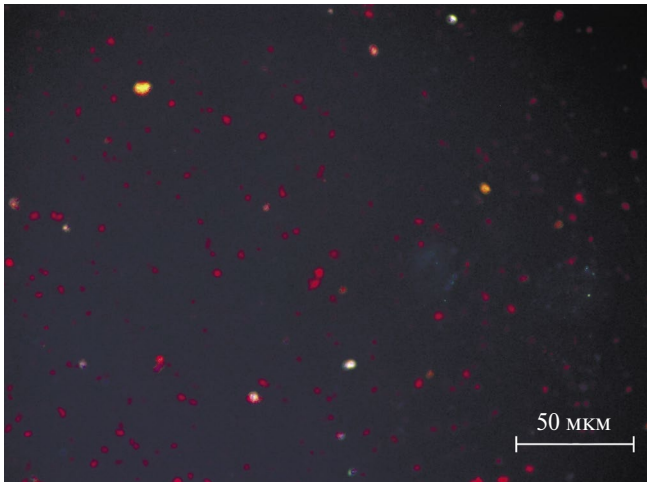


Рис. 5. Микрофотография эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % после селективного окрашивания дисперсной фазы Суданом III

Fig. 5. Micrograph of the emulsion with a CS–OA content of 0.25 wt % after selective staining of the dispersed phase with Sudan III

Влияние ацетата натрия на устойчивость эмульсий ХТЗ–ОК

Как было показано выше, продукт механохимического взаимодействия ХТЗ с ОК обеспечивает формирование эмульсий, сохраняющих агрегативную устойчивость в течение длительного времени. С учетом катионной природы ХТЗ и наличия протонированных аминогрупп можно предположить существенный вклад электростатического отталкивания между каплями дисперсной фазы в устойчивость системы. Роль электростатических взаимодействий оценивали по ζ-потенциалу эмульсий и его изменению при добавлении ацетата натрия.

Исходная эмульсия с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % характеризовалась положительным ζ-потенциалом около +36 мВ (рис. 6), что указывает на наличие положительного заряда на поверхности капель, обусловленного протонированными аминогруппами ХТЗ. Согласно литературным данным [43], абсолютные значения ζ-потенциала порядка +30 мВ и выше часто рассматриваются как эмпирический признак существенной электростатической стабилизации, хотя устойчивость полимерсодержащих эмульсий определяется также и неэлектростатическими взаимодействиями.

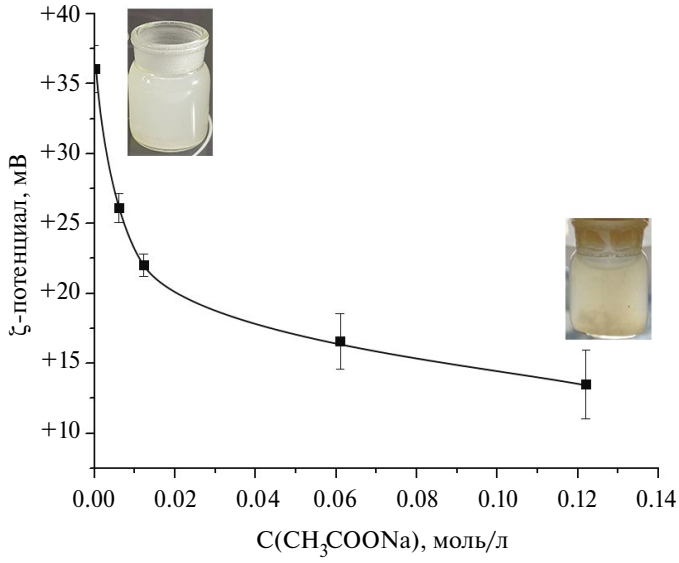


Рис. 6. Зависимость ζ-потенциала эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % от концентрации ацетата натрия (CH_3COONa)

Fig. 6. Dependence of the zeta potential of the emulsion with a CS–OA content of 0.25 wt % on the sodium acetate (CH_3COONa) concentration

При увеличении концентрации ацетата натрия ζ-потенциал последовательно снижался: от исходного значения около +36 мВ до +22–26 мВ при небольших концентрациях электролита и примерно до +13 мВ при дальнейшем повышении содержания соли (рис. 6). Такое изменение может быть связано с экранированием положительных зарядов протонированных аминогрупп ХТЗ, сопровождающимся ослаблением электростатического отталкивания между каплями и снижением агрегативной устойчивости системы.

При повышенных концентрациях ацетата натрия наблюдались снижение мутности, нарушение однородности и признаки расслоения эмульсий, а при максимальном содержании соли – выпадение осадка. Появление осадка не может быть объяснено только коалесценцией капель и может быть связано с изменением состояния адсорбированного полимерного слоя в присутствии электролита. Ослабление электростатического отталкивания между заряженными группами ХТЗ может способствовать межцепочечным взаимодействиям и агрегации полимерного компонента.

Таким образом, последовательное снижение ζ-потенциала при увеличении концентрации ацетата натрия и сопровождающая его дестабилизация эмульсии свидетельствуют о существенном вкладе электростатических взаимодействий в механизм стабилизации эмульсий ХТЗ–ОК. Полученные результаты согласуются с представлением о том, что положительно заряженные макромолекулы модифицированного ХТЗ, адсорбированные на поверхности капель ОК, препятствуют их сближению и агрегации (рис. 7).

Изменение ζ-потенциала эмульсий ХТЗ–ОК при хранении

Изменение ζ-потенциала эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс. % исследовали в течение 30 сут хранения (рис. 4). На протяжении всего периода наблюдения ζ-потенциал оставался практически постоянным и составлял около +36 мВ. Наблюдаемые колебания не выходили за пределы экспериментального разброса и не свидетельствовали о направленном изменении поверхностного заряда капель.

Сохранение высокого положительного ζ-потенциала указывает на стабильность электрокинетических характеристик межфазной поверхности и сохранение электростатического отталкивания между каплями. Эти данные согласуются с результатами оптической микроскопии, согласно которым средний размер капель практически не изменялся в течение 30 сут хранения. Совокупность полученных результатов свидетельствует о существенном вкладе электростатических взаимодействий в долговременную агрегативную устойчивость эмульсий ХТЗ–ОК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом безрастворной реакционной экструзии получен ХТЗ–ОК. Данные ИК-спектроскопии указывают на взаимодействие компонентов в процессе механохимической обработки и согласуются с образованием ионных ассоциатов между карбоксилатными группами ОК и протонированными аминогруппами ХТЗ, а также позволяют предположить возможность частичного образования амидных связей.

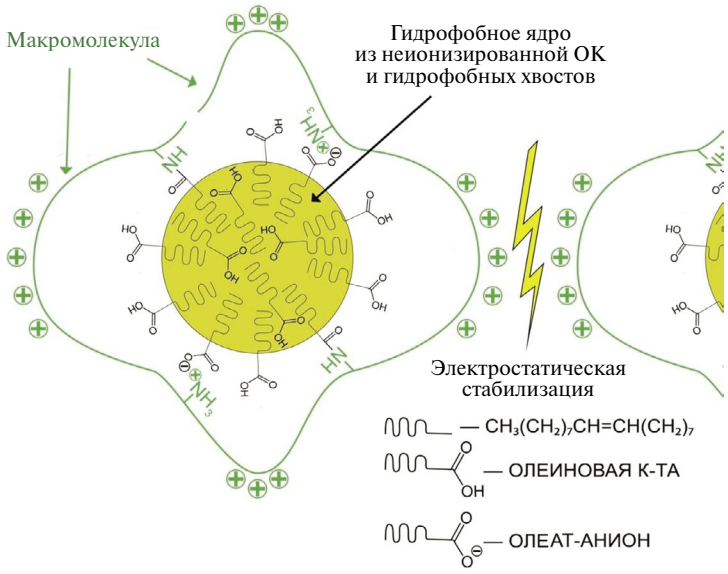


Рис. 7. Предполагаемый механизм электростатической стабилизации эмульсий ХТЗ–ОК
Fig. 7. Proposed mechanism of electrostatic stabilization of CS–OA emulsions

Диспергирование продукта ХТЗ–ОК в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты с последующей ультразвуковой обработкой приводит к формированию эмульсий типа «масло–вода», сохраняющих агрегативную устойчивость не менее 30 сут. В отличие от них, контрольная система на основе немодифицированного ХТЗ и ОК теряет однородность в течение 24 ч, что свидетельствует о существенном влиянии механохимической модификации на эмульгирующие и стабилизирующие свойства ХТЗ.

Методами оптической микроскопии и селективного окрашивания установлено, что дисперсная фаза представлена каплями ОК со средним диаметром 5–8 мкм. Увеличение содержания ХТЗ–ОК сопровождается уменьшением среднего размера капель и сужением их распределения по размерам. При хранении эмульсии с содержанием ХТЗ–ОК 0.25 масс % в течение 30 сут средний размер капель и ζ-потенциал, составляющий около +36 мВ, практически не изменяются.

Добавление ацетата натрия сопровождается последовательным снижением ζ-потенциала и дестабилизацией эмульсии. Совокупность полученных результатов свидетельствует о существенном вкладе электростатических взаимодействий в механизм стабилизации системы и согласуется с представлением об адсорбции положительно заряженных макромолекул модифицированного ХТЗ на поверхности капель ОК.

Таким образом, безрастворная реакционная экструзия позволяет получать ХТЗ–ОК, способные выполнять функцию макромолекулярных эмульгаторов и стабилизаторов эмульсий типа «масло–вода». Полученные результаты создают основу для дальнейшего исследования таких систем в качестве носителей гидрофобных соединений и оценки возможностей их применения в пищевых, фармацевтических и других биотехнологических технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Wadhwa J., Nair A., Kumria R. Emulsion forming drug delivery system for lipophilic drugs. *Acta Pol. Pharm*. 2012. Vol. 69. no. 2. Pp. 179–191.
2. Kakran M., Antipina M.N. Emulsion-based techniques for encapsulation in biomedicine, food and personal care. *Curr. Opin. Pharmacol*. 2014. Vol. 18. Pp. 47–55. https://doi.org/10.1016/j.coph.2014.09.003
3. McClements D.J., Yan Li. Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2010. Vol. 159. no. 2. Pp. 213–228. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.010
4. Kai Chen, Gaobo Yu, Furui He et al. A pH-responsive emulsion stabilized by alginate-grafted anisotropic silica and its application in the controlled release of λ-cyhalothrin. *Carbohydr. Polym*. 2017. Vol. 176. Pp. 203–213. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.046

5. Ji Sheng Yang, Biao Jiang, Wen He et al. Hydrophobically modified alginate for emulsion of oil in water. *Carbohydr. Polym*. 2012. Vol. 87. no. 2. Pp. 1503–1506. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.046
6. Xiangwei Zhu, Jianjun Chen, Yuxi Hu et al. Tuning complexation of carboxymethyl cellulose/cationic chitosan to stabilize Pickering emulsion for curcumin encapsulation. *Food Hydrocoll*. 2021. Vol. 110. P. 106135. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106135
7. Eral H.B., López-Mejías V., O'Mahony M. et al. Biocompatible alginate microgel particles as heteronucleants and encapsulating vehicles for hydrophilic and hydrophobic drugs. *Cryst. Growth Des*. 2014. Vol. 14. no. 4. Pp. 2073–2082. https://doi.org/10.1021/cg500250e
8. Xiaojia Yan, Xiaoke Peng, McClements D.J. et al. Interfacial engineering of Pickering emulsions stabilized by pea protein-alginate microgels for encapsulation of hydrophobic bioactives. *Food Chem*. 2024. Vol. 460. Part 3. P. 140761. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140761
9. Yadong Yang, Gupta V.K., Amiri H. et al. Recent developments in improving the emulsifying properties of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*. 2023. Vol. 239. P. 124210. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124210
10. Riva R., Ragelle H., des Rieux A. et al. Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering. In: Jayakumar R., Prabaharan M., Muzzarelli R. (eds.). *Chitosan for Biomaterials II. Advances in Polymer Science*. Heidelberg: Springer, 2011. Pp. 19–44. https://doi.org/10.1007/12_2011_137
11. Derkach S., Voron'ko N., Bordiyan V. et al. Influence of chitosan on fish gelatin hydrogel: Rheological properties and microstructure. *Polysaccharides*. 2025. Vol. 6. no. 4. P. 110. https://doi.org/10.3390/polysaccharides6040110
12. Kalliola S., Repo E., Srivastava V. et al. Carboxymethyl chitosan and its hydrophobically modified derivative as pH-switchable emulsifiers. *Langmuir*. 2018. Vol. 34. no. 8. Pp. 2800–2806. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03959
13. Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Mikhaylova A.A. et al. The low-waste grafting copolymerization modification of chitosan is a promising approach to obtaining materials for food applications. *Polymers*. 2024. Vol. 16. no. 11. P. 1596. https://doi.org/10.3390/polym16111596
14. Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Dubovitskaya A.N. et al. Insights into cysteine protease complexes with grafted chitosan–poly(*N*-vinylpyrrolidone) copolymers: catalytic activity and storage stability. *Biophysica*. 2025. Vol. 5. no. 2. P. 18. https://doi.org/10.3390/biophysica5020018
15. Bonferoni M.C., Sandri G., Rossi S. et al. A novel ionic amphiphilic chitosan derivative as a stabilizer of nanoemulsions: Improvement of antimicrobial activity of *Cymbopogon citratus* essential oil. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2017. Vol. 152. Pp. 385–392. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.01.043
16. Xiao-Yan Wang, Heuzey M.C. Chitosan-based conventional and Pickering emulsions with long-term stability. *Langmuir*. 2016. Vol. 32. no. 4. Pp. 929–936. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03556
17. Muddineti O.S., Shah A., Rompicharla S.V.K. et al. Cholesterol-grafted chitosan micelles as a nanocarrier system for drug-siRNA co-delivery to the lung cancer cells. *Int. J. Biol. Macromol*. 2018. Vol. 118. Part A. Pp. 857–863. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.114
18. Sharma D., Singh J. Synthesis and characterization of fatty acid grafted chitosan polymer and their nanomicelles for nonviral gene delivery applications. *Bioconjugate Chem*. 2017. Vol. 28. no. 11. Pp. 2772–2783. https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.7b00505
19. Bonferoni M.C., Sandri G., Dellera E. et al. Ionic polymeric micelles based on chitosan and fatty acids and intended for wound healing. Comparison of linoleic and oleic acid. *Eur. J. Pharm. Biopharm*. 2014. Vol. 87. no. 1. Pp. 101–106. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.12.018
20. Niemczyk A., Kmieciak A., El Fray M. et al. The influence of C18-fatty acids on chemical structure of chitosan derivatives and their thermal properties. *Prog. Chem. Appl. Chitin Deriv*. 2016. Vol. 21. Pp. 165–175. https://doi.org/10.15259/PCACD.21.18
21. Farion I.A., Burdukovskii V.F., Kholkhoev B.C. et al. Grafting of unsaturated higher fatty acids to chitosan in aqueous medium. *Russ. J. Appl. Chem*. 2020. Vol. 93. no. 3. Pp. 420–426. https://doi.org/10.1134/S1070427220030143
22. Vargas M., Albors A., Chiralt A. et al. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan–oleic acid edible coatings. *Postharvest Biol. Technol*. 2006. Vol. 41. no. 2. Pp. 164–171. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.03.016
23. Kuroiwa T., Kawauchi Y., Moriyoshi R. et al. Biocompatible homogeneous particle formation via the self-complexation of chitosan with oleic acid and its application as an encapsulation material for a water-insoluble compound. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2021. Vol. 624. P. 126808. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126808
24. Muncke J. Endocrine disrupting chemicals and other substances of concern in food contact materials: An updated review of exposure, effect and risk assessment. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol*. 2011. Vol. 127. nos. 1–2. Pp. 118–127. https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2010.10.004

25. Das S.K., Vishakha K., Das S. et al. Carboxymethyl cellulose and cardamom oil in a nanoemulsion edible coating inhibit the growth of foodborne pathogens and extend the shelf life of tomatoes. *Biocatal. Agric. Biotechnol*. 2022. Vol. 42. P. 102369. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102369
26. Duanquan Lin, Kelly A.L., Maidannyk V. et al. Effect of concentrations of alginate, soy protein isolate and sunflower oil on water loss, shrinkage, elastic and structural properties of alginate-based emulsion gel beads during gelation. *Food Hydrocoll*. 2020. Vol. 108. P. 105998. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105998
27. Akopova T.A., Popyrina T.N., Alkhair A.Y. et al. Solid-state synthesis of water-dispersible systems based on chitosan and evaluation of their antibacterial properties. *Appl. Biochem. Microbiol*. 2026. Vol. 62. no. 2. Pp. 233–239. https://doi.org/10.1134/S0003683825602197
28. Akopova T.A., Demina T.S., Khavpachev M.A. et al. Hydrophobic modification of chitosan via reactive solvent-free extrusion. *Polymers*. 2021. Vol. 13. no. 16. P. 2807. https://doi.org/10.3390/polym13162807
29. Akopova T.A., Ivanov P.L., Svidchenko E.A. et al. Chitosan complexes with gallic acid obtained in the solid state. *Appl. Biochem. Microbiol*. 2025. Vol. 61. no. 6. Pp. 1216–1226. https://doi.org/10.1134/S0003683825602859
30. Khavpachev M.A., Shelomentsev I.V., Ivanov P.L. et al. Solid-state modification of chitosan by sorbic acid. *Russ. J. Bioorg. Chem*. 2025. Vol. 51. no. 6. Pp. 2781–2796. https://doi.org/10.1134/S106816202560285X
31. Popyrina T.N., Minaeva E.D., Emelyanov K.V. et al. Alkylated derivatives of chitosan for stabilization of polylactide microparticles used as building blocks for 3D structures. *Polym. Eng. Sci*. 2025. Vol. 65. no. 2. Pp. 873–883. https://doi.org/10.1002/pen.27051
32. Akopova T.A., Demina T.S., Shchegolikhin A.N. et al. A novel approach to design chitosan-polyester materials for biomedical applications. *Int. J. Polym. Sci*. 2012. Vol. 2012. P. 827967. https://doi.org/10.1155/2012/827967
33. Lesnyakova L.V., Akopova T.A., Vikhoreva G.A. et al. Electrospinning of nanofibers from water-soluble products from solid-phase grafting of polyvinyl alcohol to chitosan. *Fibre Chem*. 2012. Vol. 44. no. 3. Pp. 149–152. https://doi.org/10.1007/s10692-012-9418-4
34. Popyrina T.N., Aksenova N.A., Shilkova A.A. et al. Emulsifying and stabilizing ability of alkylated chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*. 2025. Vol. 318. Part 3. P. 145022. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.145022
35. Akopova T.A., Rogovina S.Z., Vikhoreva G.A. et al. Preparation of carboxymethyl ethers of chitin and chitosan under the conditions of plastic flow. *Polym. Sci. Ser. B*. 1995. Vol. 37. no. 10. Pp. 1797–1801.
36. Rogovina S.Z., Akopova T.A., Zelenetskii S.N. et al. Modification of chitosan by dicarboxylic acid anhydrides under shear strain. *Polym. Sci. Ser. B*. 1998. Vol. 40. nos. 7–8. Pp. 278–281.
37. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M. et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. 2001. Vol. 42. no. 8. Pp. 3569–3580. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8
38. Kumirska J., Czerwicka M., Kaczyński Z. et al. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Mar. Drugs*. 2010. Vol. 8, no. 5. Pp. 1567–1636. https://doi.org/10.3390/md8051567
39. Duarte M.L., Ferreira M.C., Marvao M.R. et al. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *Int. J. Biol. Macromol*. 2002. Vol. 31. nos. 1–3. Pp. 1–8. https://doi.org/10.1016/S0141-8130(02)00039-9
40. Bellamy L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. New York: John Wiley & Sons, 1964.
41. Shengli Niu, Yan Zhou, Hewei Yu et al. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy Convers. Manag*. 2017. Vol. 149. Pp. 495–504. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.053
42. Rogovina C.Z., Vikhoreva G.A., Gorbacheva I.N. et al. A study of the reaction between chitosan and solid organic acids under shear strain. *Polym. Sci. Ser. A*. 1997. Vol. 39. no. 6. Pp. 612–616.
43. Di Sun, Shifei Kang, Chenglu Liu et al. Effect of zeta potential and particle size on the stability of SiO2 nanospheres as carrier for ultrasound imaging contrast agents. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2016. Vol. 11. no. 10. Pp. 8520–8529. https://doi.org/10.20964/2016.10.30

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецов Валерий Владимирович – мл. науч. сотр., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: vv.kuznetsov@ispm.ru
https://orcid.org/0009-0001-5513-6322

Хавпачев Мухамед Аликович – канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: mukhamed_hav@ispm.ru
https://orcid.org/0000-0002-2408-7257

Гончарова Ксения Евгеньевна – магистрант; лаборант-исследователь, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: ksenia_gon@mail.ru

Иванов Павел Леонидович – науч. сотр., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: ivanovpl@inbox.ru
http://orcid.org/0000-0002-9324-8931

Зеленецкий Александр Николаевич – д-р хим. наук; гл. науч. сотр., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: anzel@ispm.ru
http://orcid.org/0000-0003-4027-296X

Акопова Татьяна Анатольевна – д-р хим. наук; вед. науч. сотр., Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: akopova@ispm.ru
https://orcid.org/0000-0002-8586-892X

ABOUT THE AUTHORS

Kuznetsov, Valeriy V. – Research Assistant, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: vv.kuznetsov@ispm.ru
https://orcid.org/0009-0001-5513-6322
+7(903)195-48-41

Khavpachev, Mukhamed A. – Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: mukhamed_hav@ispm.ru
https://orcid.org/0000-0002-2408-7257

Goncharova, Ksenia E. – Master's Degree Student; Research Laboratory Assistant, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ksenia_gon@mail.ru

Ivanov, Pavel L. – Research Officer, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ivanovpl@inbox.ru
http://orcid.org/0000-0002-9324-8931

Zelenetskiy, Alexander N. – Dr. Sci. (Chemistry); Chief Researcher, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: anzel@ispm.ru
http://orcid.org/0000-0003-4027-296X

Akopova, Tatyana A. – Dr. Sci. (Chemistry); Head Scientist Researcher, N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: akopova@ispm.ru
https://orcid.org/0000-0002-8586-892X

Поступила в редакцию 06.08.2026 г.
После доработки 16.09.2026 г.
Принята к публикации 16.09.2026 г.

Received August 06, 2026
Revised September 16, 2026
Accepted September 16, 2026