



Ю. А. Федутик

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КАПСУЛ НА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ КАРБОНАТА МАРГАНЦА

В настоящее время процессы формирования полиэлектролитных капсул и их свойства привлекают к себе пристальное внимание многих исследователей в связи с широким спектром возможностей их практического применения. Они могут быть использованы в качестве контейнеров пролонгированного действия для веществ различной химической природы, в частности для создания систем доставки лекарственных веществ, а также для защиты биологических материалов от воздействий окружающей среды и т. д. [1–10]. Включение в полиэлектролитные капсулы биологически активных компонентов (протеинов, ферментов, нуклеиновых кислот) интересно для создания материалов в области биотехнологии и биосенсоров.

Большинство практических применений подразумевает создание полиэлектролитных капсул с определенными, строго заданными характеристиками, что требует целенаправленного управления их свойствами. Свойства капсул зависят от толщины и количества полиэлектролитных слоев, их пористости, химического состава. Свойствами готовых полиэлектролитных капсул можно управлять за счет модифицирования их внутреннего объема (при включении внутрь капсул полиэлектролитов [11, 12], ферментов [13, 15] и др.), стенок капсул при воздействии на них растворов с разной ионной силой [16, 17] и значениями pH [16, 18], при изменении температуры [19] или полярности растворителя [15]. Осаждением веществ различной химической природы в полиэлектролитных стенках капсул можно создавать капсулы с определенными магнитными, оптическими, электропроводящими свойствами.

Наиболее важным свойством полиэлектролитных стенок капсул является их селективная проницаемость по отношению к молекулам, имеющим разную молекулярную массу, которая в значительной мере определяется способом изготовления капсул.

Процесс получения полиэлектролитных капсул включает в себя несколько стадий: формирование частицы-ядра, получение на этом ядре полиэлектролитной оболочки и последняя стадия – удаление ядра в условиях, неразрушающих полиэлектролитную оболочку. В литературе предложен целый ряд подходов к формированию слоев на частицах (ядрах): адсорбция мономеров с их последующей полимеризацией [20–28], процессы самосборки (гетерокоагуля-

ция – полимеризация) [29], полимеризация эмульсий [30–32] и наиболее часто используемый в последнее время метод послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов (layer-by-layer self assembly), предложенный Деккером в 90-е гг. прошлого века [33].

В настоящее время в качестве ядер для получения полиэлектролитных капсул используют сферические монодисперсные частицы меламина-формальдегидных латексов. В последние несколько лет появились работы о возможности использования частиц SiO_2 , CaCO_3 , CdCO_3 , эритроцитов [34]. У каждого типа используемых ядер есть свои сильные и слабые стороны. Так, методики синтеза монодисперсных частиц SiO_2 и меламина-формальдегидных латексов хорошо отработаны для широкого интервала размеров, однако они растворяются в довольно жестких условиях, например SiO_2 в плавиковой кислоте, а меламина-формальдегидные латексы в диметилформамиде или в растворах кислот при $\text{pH} < 1,6$. К недостаткам также следует отнести высокую стоимость монодисперсных сферических частиц меламина-формальдегидных латексов. В связи со сказанным значительный интерес представляют частицы CaCO_3 , CdCO_3 , которые растворяются в довольно мягких условиях ($\text{pH} \sim 3,0$) и приводят к формированию «чистых» капсул, которые могут использоваться как для фундаментальных исследований, так и для биосовместимых приложений. Слабой стороной данного типа ядер является полидисперсность частиц CaCO_3 и несферичность частиц CdCO_3 .

В данной работе представлены результаты исследования процессов формирования монодисперсных частиц (ядер) карбоната марганца, создания на их основе полиэлектролитных капсул и изучения возможности их использования для проведения биомиметического синтеза.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для формирования полиэлектролитных капсул использовали натриевую соль полистиролсульфокислоты (ПСС, Aldrich $M_w \cong 70\,000$), полиарилламин-хлорид (ПАХ, Aldrich $M_w \cong 70\,000$) и декстран (Aldrich $M_w \cong 77\,000$), помеченный изоцианатом флуоресцеина. Этанол, сульфат марганца, гидрокарбонат аммония и соляная кислота марки ч. д. а. для синтеза ядер MnCO_3 использовались без дальнейшей очистки.

Получаемые образцы исследовали методами конфокальной микроскопии с использованием Leica Aristoplan 100X (применялись стандартные фильтры для флуоресцентного возбуждения и эмиссии); сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Gemini Leo 1550; атомной силовой микроскопии на приборе Nanoscope IIIa и методом рентгенофазового анализа при использовании Nonius PDS120 ($\text{Cu}_{K_{12}}$ дублет, $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$).

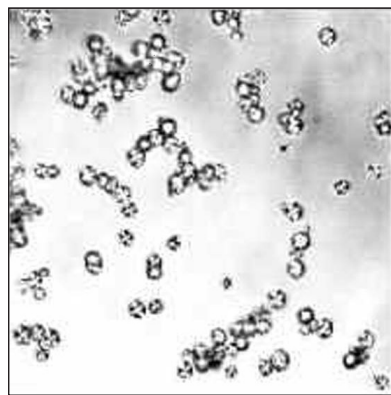
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование монодисперсных сферических ядер. Проблеме синтеза монодисперсных частиц различной химической природы посвящен целый ряд работ [35–41]. Ранние работы по синтезу монодисперсных коллоидов были основаны на теории Ламера, которая предполагает спонтанное зародышеобразование с по-

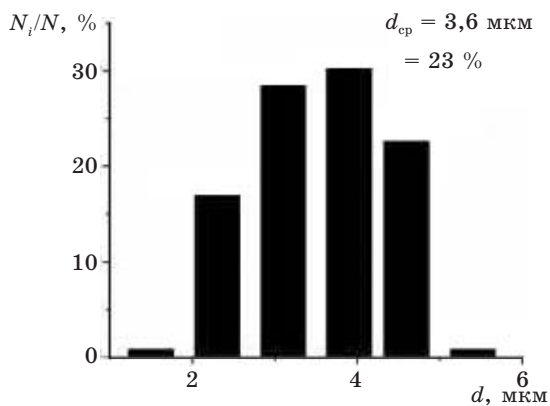
следующим диффузионным ростом зародышей [42, 43]. Однако накопленный к настоящему времени экспериментальный материал показал, что механизм формирования монодисперсных наночастиц различной формы и размера гораздо сложнее, чем предполагалось первоначально. Он включает в себя несколько стадий: формирование зародышей, рост зародышей по диффузионному механизму до первичных частиц и агрегацию первичных частиц [35, 44–48]. Важным условием для формирования монодисперсных частиц по механизму коллоидной агрегации, по-видимому, является монодисперсность первичных частиц. Управлять дисперсностью первичных частиц, формирующихся по механизму Ламера, можно разделением стадий зародышеобразования и последующего роста зародышей до размеров первичных частиц. В случае осаждения веществ с невысокими произведениями растворимости (гидроксиды, карбонаты, гидроксокарбонаты) разделять стадии зародышеобразования и их роста можно добавлением смешивающегося с водой органического растворителя, который приводит к понижению растворимости осаждаемого вещества.

В ходе предварительных опытов было установлено, что формирование сферических частиц карбоната марганца протекает при смешении равных объемов водных растворов сульфата марганца(II) и гидрокарбоната аммония с одинаковой концентрацией в интервале $1,6 \cdot 10^{-2}$ – $1,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л при температурах от 25 до 70 °С в зависимости от состава раствора. Во всех случаях наблюдалось образование полидисперсных частиц со средним диаметром в интервале от 1 до 10 мкм в зависимости от условий получения. Образование монодисперсных частиц наблюдается только из раствора состава (моль/л): $C_{\text{MnSO}_4} = 0,009$, $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}/C_{\text{MnSO}_4} = 2,5$, $\text{pH} = 4,2$, при температуре 50 °С и строгом соблюдении условий осаждения. Средний диаметр частиц, формирующихся в этих условиях, составлял 5,6 мкм со стандартным отклонением ~ 6 % [49].

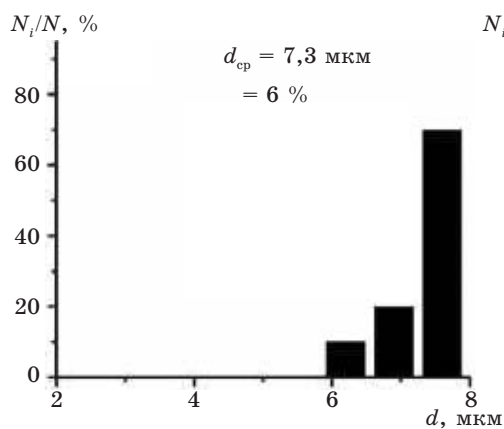
В качестве базового раствора для дальнейших исследований был выбран раствор состава (моль/л): $C_{\text{MnSO}_4} = 0,008$, $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 0,08$, который стабилен в течение 15 мин при комнатной температуре, а после его разложения наблюдается образование полидисперсных частиц карбоната марганца сферической формы со средним диаметром ~ 3,6 мкм и стандартным отклонением 23 % (рис. 1, а, б). В качестве растворителей были выбраны метиловый, этиловый и изопропиловый спирты и ацетон, которые добавляли к водному раствору в концентрации 0,5 об. %. Их влияние на распределение частиц по размерам представлено на рис. 1, в–е. Установлено, что во всех случаях формировались сферические частицы, причем частицы наибольшего размера (порядка 7 мкм) формировались при использовании метанола, а при использовании ацетона и изопропилового спирта формировались полидисперсные частицы со средним диаметром 1,5 мкм и 1,9 мкм соответственно. Для дальнейшей работы в качестве растворителя был выбран этанол из-за его меньшей токсичности по сравнению с метанолом. Концентрацию этилового спирта в растворе осаждения варьировали в пределах от 0,1 до 5,0 об. %. На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки формирующихся в данных условиях частиц. Средний размер частиц MnCO_3 при увеличении концентрации этанола монотонно уменьшается (рис. 2, д), и увеличивается полидисперсность частиц, причем при концентрации выше 2 об. % этиловый спирт практически не оказывает влияния на средний диаметр частиц, а лишь повышает их полидисперсность.



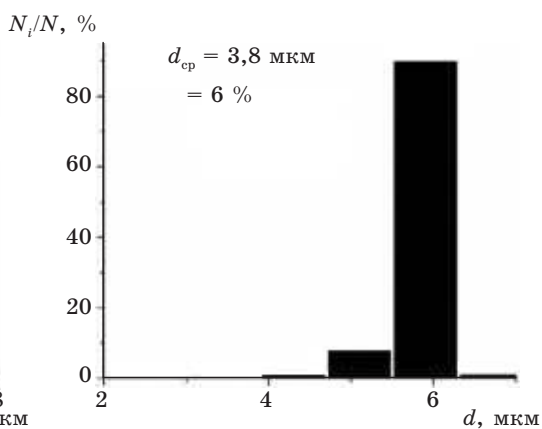
a



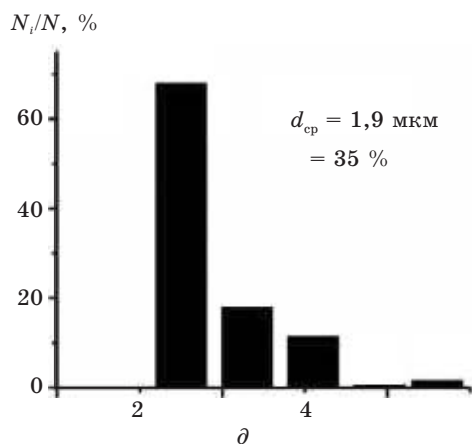
б



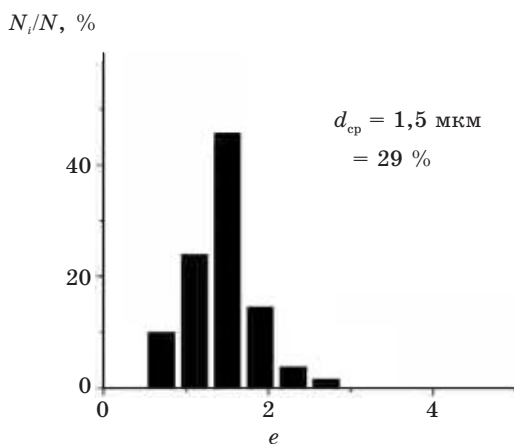
в



г



д



е

РИС. 1. Частицы карбоната марганца, полученные из базового раствора: *a* – конфокальное изображение, *б* – распределение частиц по размерам. Влияние природы растворителя на распределение по размерам частиц MnCO_3 , полученных при добавлении к базовому раствору 0,5 об. %: *в* – метанола, *г* – этанола, *д* – изопропанола, *е* – ацетона

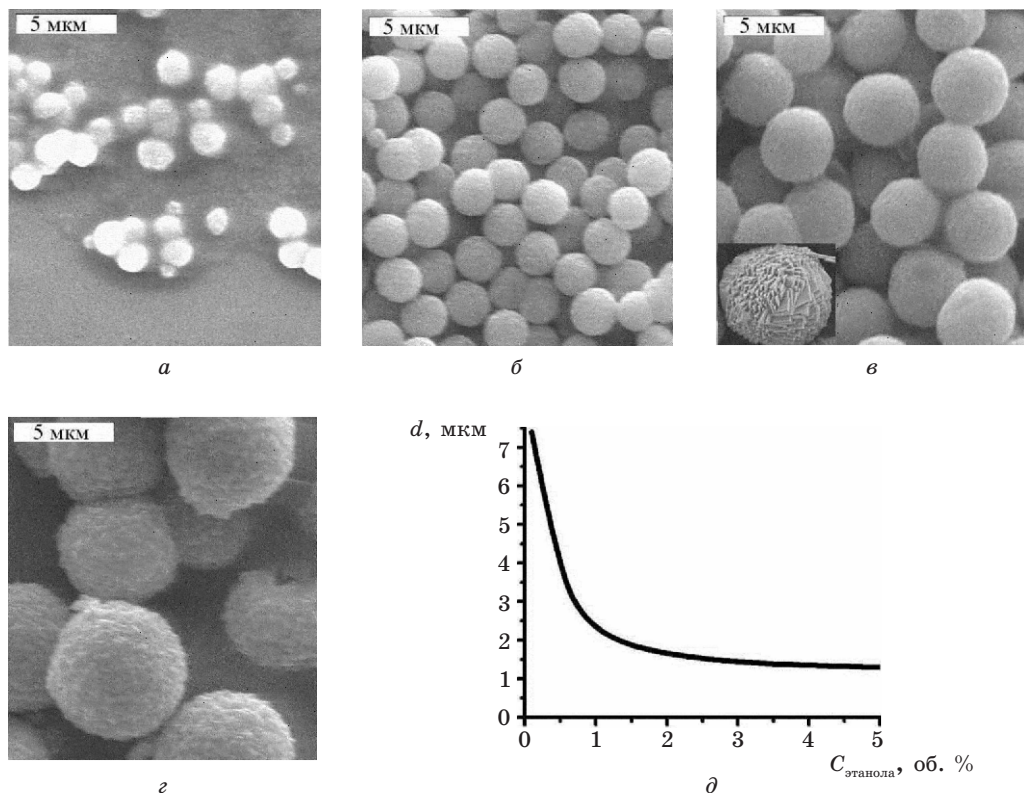


РИС. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц карбоната марганца, полученных из базового раствора при концентрации этанола (об. %): а – 1,75; б – 1,25; в – 0,75; д – 0,25; д – зависимость среднего диаметра частиц карбоната марганца от концентрации этанола в растворе осаждения

Установлено, что формирование частиц протекает по механизму коллоидной агрегации (рис. 2, в (врезка)) и их размер определяется размером первичных частиц. Это хорошо заметно по увеличению шероховатости поверхности сфер при увеличении их размеров.

Было проведено исследование морфологии, размера и распределения по размерам частиц в зависимости от изменения концентрации сульфата марганца в растворе от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л при постоянном соотношении концентраций $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 10$ и соотношения концентраций $[\text{HCO}_3^-]/[\text{Mn}^{2+}]$ в диапазоне от 1 до 10 при постоянной концентрации сульфата марганца (0,08 моль/л), концентрация этилового спирта во всех опытах составляла 0,5 об. %. Показано, что при низкой концентрации сульфата марганца ($[\text{Mn}^{2+}] \leq 0,04$ моль/л) или соотношении концентраций $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Mn}^{2+}] \leq 4$ сформированные частицы карбоната марганца имеют форму, отличную от сферической, а при увеличении концентрации Mn^{2+} выше 0,1 моль/л наблюдается значительное снижение как среднего размера частиц, так и увеличение их полидисперсности.

Таким образом, на основании проведенного исследования разработана методика получения монодисперсных сферических частиц карбоната марганца размером от 2 до 7 мкм из раствора, в котором $[\text{Mn}^{2+}] = 0,08$ моль/л при соотно-

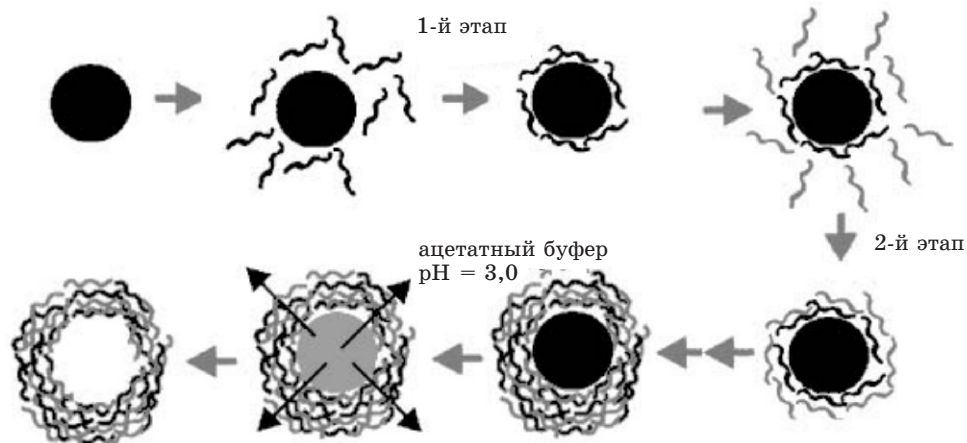


РИС. 3. Схема процесса формирования полиэлектrolитных капсул методом послойной адсорбции на ядрах карбоната марганца

шении $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Mn}^{2+}]$ в диапазоне 5–10 и концентрации этилового спирта от 0,25 до 2 об. %, которые в дальнейшем были использованы в качестве ядер для получения полиэлектrolитных капсул.

Формирование полиэлектrolитных капсул. Полые полиэлектrolитные капсулы получали методом послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектrolитов (layer-by-layer), как это описано в работе [50], на монодисперсных сферических частицах карбоната марганца размером 3,6 мкм (рис. 3).

Поскольку частицы карбоната марганца имеют незначительный положительный поверхностный заряд за счет окисления марганца (II) до четырехвалентного состояния в процессе получения, сушки и хранения ядер, что заметно по потемнению образцов, то в качестве первого полиэлектrolита был выбран отрицательно заряженный полиэлектrolит (ПСС). После адсорбции ПСС частицы 2 раза промывали дистиллированной водой, а затем на них адсорбировали положительно заряженный полиэлектrolит (ПАХ). Такая процедура повторялась 4 раза, и на поверхности частиц карбоната марганца формировалась восьмислойная оболочка из полиэлектrolитов (ПСС–ПАХ)₄.

После формирования оболочки на поверхности частиц осуществляли получение полых полиэлектrolитных капсул за счет растворения ядра, например в ацетатном буфере при $\text{pH} = 3,0$ в течение 24 ч (рис. 3) или в растворе соляной кислоты при $\text{pH} = 2,0$ – $3,0$. Полученные полые капсулы отмывались дистиллированной водой до $\text{pH} = 6,0$. При растворении ядер формирующиеся катионы двухвалентного марганца могут образовывать комплексные соединения с полиэлектrolитами, входящими в состав стенок капсул, а также в полиэлектrolитной капсуле могут оставаться нерастворимые соединения четырехвалентного марганца, поэтому капсулы промывали 0,01М раствором аскорбиновой кислоты, а затем 0,01М ЭДТА и несколько раз дистиллированной водой. Согласно работе [51] при таком растворении ядер формируются полиэлектrolитные капсулы с низким содержанием ионов марганца (порядка 0,04 %), и, следовательно, полученные капсулы могут использоваться для биосовместимых приложений, так как содержание в них Mn^{2+} ниже уровня токсичности.

Установлено, что процесс растворения ядер MnCO_3 не сопровождается значительным осмотическим давлением внутри полиэлектролитных капсул, поскольку образующиеся при растворении MnCO_3 ионы с легкостью диффундируют через полиэлектролитные стенки капсул в отличие от процесса получения капсул на частицах меламина-формальдегидных латексов, где формирующиеся при растворении меламина-формальдегидного ядра олигомеры из-за медленной диффузии через стенки капсул приводят к росту осмотического давления и, следовательно, могут приводить как к повреждению стенок капсул, так и к необратимому увеличению их диаметра. На рис. 4 приведены снимки полых полиэлектролитных капсул, сформированных на частицах карбоната марганца. Из рис. 4, *a–в*, видно, что размер и форма полиэлектролитных капсул точно соответствуют как размеру, так и форме использованных неорганических ядер, а поверхность капсул воспроизводит морфологию поверхности используемых ядер (рис. 4, *г*), что

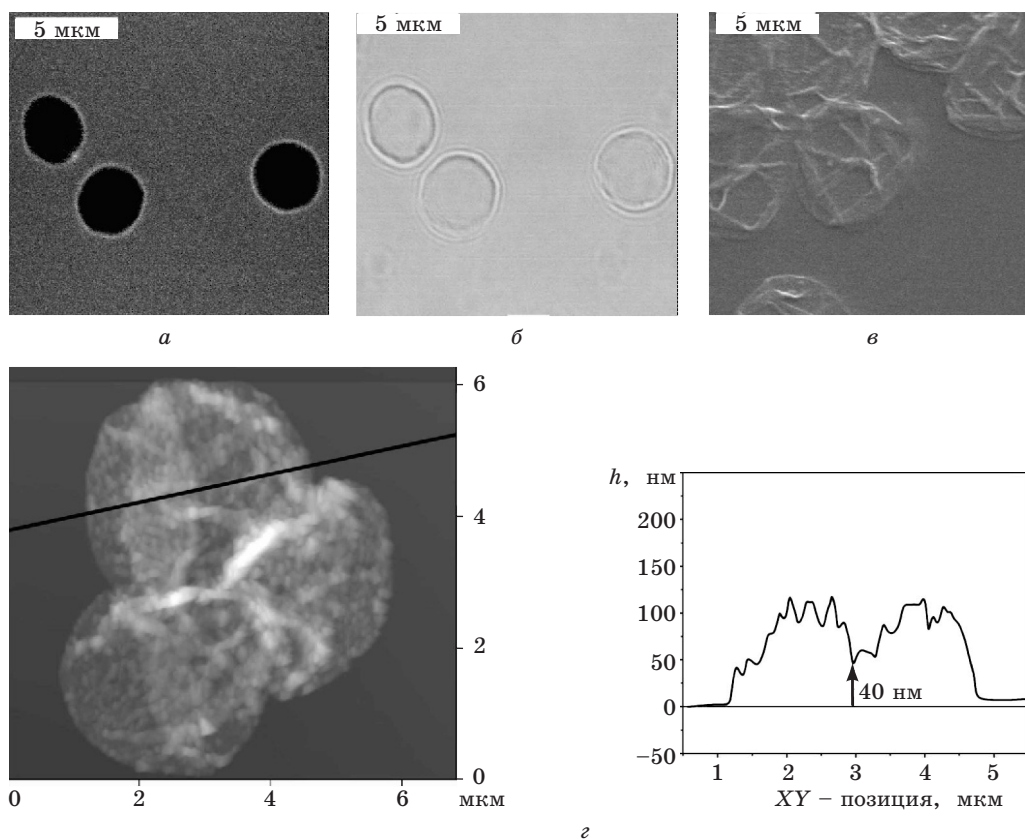


РИС. 4. Изображения полиэлектролитных капсул, полученных методом послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на частицах карбоната марганца: *a* – конфокальное флуоресцентное изображение в присутствии декстрана, меченного изоцианатом флуоресцеина; *б* – конфокальное просвечивающее изображение; *в* – электронно-микроскопическое изображение; *г* – данные атомной силовой микроскопии с профилем толщины по линии, обозначенной на снимке

указывает на отсутствие деформации капсул в процессе растворения ядер. Толщина стенок капсул составляет порядка 20 нм для 8 полиэлектролитных слоев, что хорошо согласуется с данными работ [34, 50] для таких полиэлектролитных капсул, собранных на других темплатах.

Более того, при растворении ядра из $MnCO_3$ не происходит разрушения оболочки, и она сохраняет свои свойства, например непроницаема по отношению к высокомолекулярным соединениям. На рис. 4, а, приведено флуоресцентное изображение полых полиэлектролитных капсул в присутствии декстрана, меченного изоцианатом флуоресцеина. Внутренний объем капсул остается темным, в то время как фон ярко флуоресцирует. Подобная картина согласно работам [52–54] наблюдается и для капсул, полученных на меламино-формальдегидных латексах, и является признаком целостности стенок полиэлектролитных капсул.

В итоге проведенного исследования получены полые полиэлектролитные капсулы, обладающие селективной проницаемостью к молекулам, имеющим разную молекулярную массу, на основе ранее в литературе не описанных ядер $MnCO_3$, которые не воздействуют на физико-химические свойства стенок полиэлектролитных капсул и на которых возможно создание биологически совместимых капсул.

Создание ферментативных микрореакторов для проведения биомиметического синтеза карбоната кальция. Биомиметический синтез – один из самых перспективных методов синтеза гибридных материалов, интенсивно исследуемый в последнее время [55–59]. Наиболее интересными объектами для изучения с точки зрения биоминерализации являются полиморфные модификации карбоната кальция. Многие микроорганизмы селективно синтезируют кальцит, ватерит или органит, используя реакцию гидролиза мочевины, катализируемую ферментом уреазой. Понимание механизмов, приводящих к формированию той или иной полиморфной модификации с возможностью контроля морфологии получаемых частиц, предоставляет новые перспективы для целенаправленного синтеза материалов с требуемыми свойствами. В связи со сказанным было проведено исследование возможности осаждения карбоната кальция внутри полиэлектролитных капсул, работающих как ферментативные микрореакторы, подобно живым микроорганизмам.

Для создания ферментативных микрореакторов на основе полиэлектролитных капсул использовали метод инкапсулирования уреазы во внутренний объем полых капсул за счет регулирования проницаемости их стенок [11]. Для этого раствор полиэлектролитных капсул смешивали с равным объемом водноспиртового (вода : спирт = 1 : 1) раствора уреазы (25 мг/мл) и получали капсулы с проницаемыми для уреазы стенками, а затем капсулы отмывали водой при $pH = 10$, в результате чего они снова становились непроницаемы для уреазы. Полученные полиэлектролитные капсулы, содержащие уреазу, меченную изоцианатом флуоресцеина, характеризовались методами конфокальной флуоресцентной микроскопии и атомной силовой микроскопии (рис. 5). Внутренний объем капсул флуоресцирует, а от окружающего раствора сигнала нет, это означает, что уреазы заполнила капсулы. Флуоресценция около внутренней поверхности капсулы более яркая, чем в центре капсулы, что связано с адсорбцией фермента на внутренней стенке капсул и включением уреазы в стенки капсул при инкапсулировании. Дан-

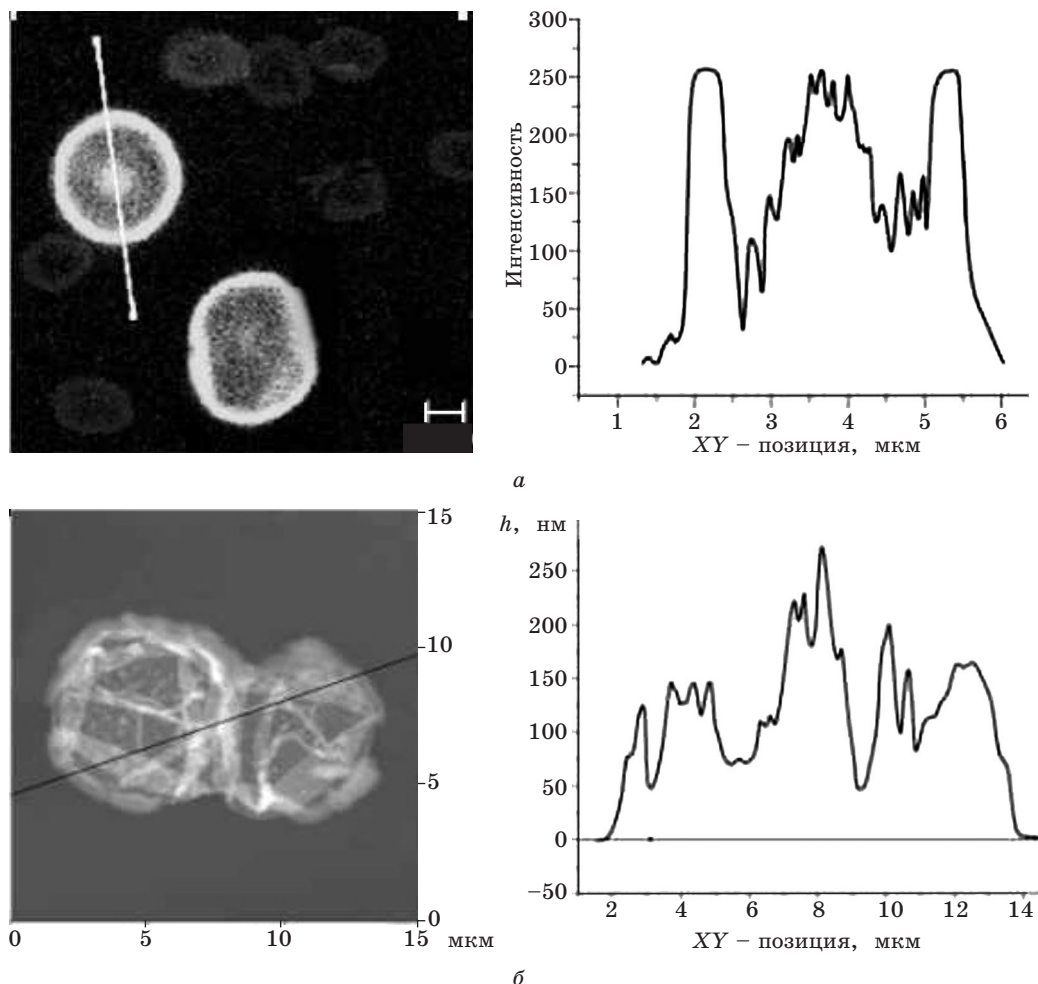


РИС. 5. Изображения полиэлектролитных капсул с инкапсулированной уреазой, меченой изоцианатом флуоресцеина:

а – конфокальное флуоресцентное изображение и профиль интенсивности флуоресценции, *б* – данные атомной силовой микроскопии с профилем толщины по линии, обозначенной на снимке

ные исследования капсул методом атомной силовой микроскопии, представленные на рис. 5, *б*, показывают, что толщина капсул, заполненных уреазой, составляет порядка 50 нм, в то время как для пустых капсул она порядка 40 нм. Увеличение толщины капсул также доказывает включение уреазы в полиэлектролитные капсулы. Таким образом, на основе полиэлектролитных капсул, сформированных на частицах карбоната марганца, возможно создание ферментативных микрореакторов, содержащих внутри уреазу, которая катализирует гидролиз мочевины с формированием карбонат-ионов внутри полиэлектролитных капсул: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{уреаза}} \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+$.

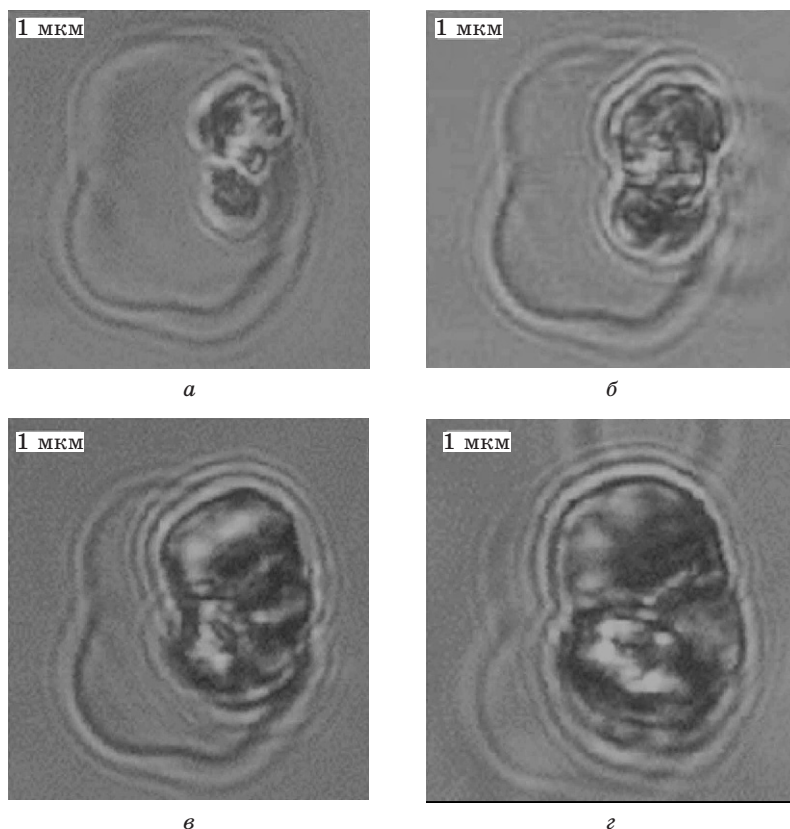


РИС. 6. Рост кристаллов карбоната кальция в ферментативном микрореакторе (конфокальное изображение) в зависимости от времени проведения процесса:

a – 2 мин, *б* – 5 мин, *в* – 9 мин, *г* – 20 мин

Для того чтобы провести осаждение карбоната кальция внутри полиэлектродитных капсул, концентрация соли кальция должна быть выбрана такой, чтобы диффузия ионов кальция в капсулу была выше, чем скорость формирования карбонат-ионов внутри капсулы. В предварительных опытах было показано, что при концентрации мочевины 0,5 моль/л концентрация соли кальция должна быть не менее 0,25 моль/л.

На рис. 6 представлено конфокальное изображение полиэлектродитной капсулы, в которой протекает процесс осаждения карбоната кальция. Процесс зародышеобразования начинается на стенках полиэлектродитной капсулы, затем протекает рост зародышей, и капсулы полностью заполняются веществом. После заполнения капсул процесс можно остановить, извлекая капсулы из раствора осаждения, так как после заполнения капсул осаждение начинает протекать в объеме раствора. Наблюдается заполнение порядка 80 % капсул. Необходимо обратить внимание на то, что заполненные капсулы легко отделяются от пустых декантациями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенного исследования предложены новые неорганические темплаты для изготовления полых полиэлектролитных капсул, которые не воздействуют на физико-химические свойства стенок полиэлектролитных капсул, в связи с чем получаемые капсулы представляют значительный интерес как для проведения фундаментальных исследований, так и для создания биологически совместимых объектов. Предложен новый биомиметический подход к осаждению неорганических соединений во внутреннем объеме полиэлектролитных капсул, основанный на ферментативном формировании осадителя внутри капсул. Данные капсулы и созданные на их основе ферментативные микрореакторы представляют интерес как для исследования процессов, протекающих в ограниченном объеме, так и для изучения аспектов процессов биоминерализации.

Автор выражает благодарность доктору Г. Б. Сухорукову (г. Берлин, Институт Макса Планка) за возможность стажировки в его группе, помощь в постановке цели исследования и постоянное внимание к работе, А. А. Антипову за помощь в проведении исследований и ведущ. научн. сотр. Г. П. Шевченко (г. Минск, НИИ ФХП БГУ) за ряд ценных замечаний и помощь в написании данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biodegradable Polymers and Drug Delivery Systems / Eds.: M. Chasin, R. Langer. Marcel Decker. New York, 1990. 257 p.
2. *Ferreira M., Rubner M. F., Hsieh B. R.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. Vol. 328. P. 119.
3. *Lehr B., Seufert M., Wenz G., Decher G.* // Supramol. Sci. 1996. Vol. 2, № 3/4. P. 199.
4. *Sun Y., Zhang X., Sun C.* et al. // Macromol. Chem. Phys. 1996. Vol. 197. P. 147.
5. *Sukhorukov G. B., Montrel M. M., Petrov A. I.* et al. // Biosensors and Bioelectronics. 1996, Vol. 11. P. 913.
6. *Caruso F., Niikura K., Furlong D. N., Okahata Y.* // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 3422.
7. *Caruso F., Niikura K., Furlong D. N., Okahata Y.* // Ibid. P. 3427.
8. *Caruso F., Rodda E., Furlong D. N.* et al. // Anal. Chem. 1997. Vol. 11. P. 2043.
9. *Onda M., Lvov Y., Ariga K., Kunitake T.* // Biotechnol. Bioeng. 1996. Vol. 51. P. 163.
10. *Onda M., Lvov Y., Ariga K., Kunitake T.* // J. Ferment. Bioeng. 1996. Vol. 82. P. 502.
11. *Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voight A.* et al. // Macromol. Rapid. Commun. 2000. Vol. 22. P. 44.
12. *Radtchenko I. L., Sukhorukov G. B., Mohwald H.* // Colloids and Surfaces A. 2002. Vol. 202. P. 127.
13. *Lvov Y., Caruso F., Dahne L.* et al. // Anal. Chem. 2001. Vol. 73. P. 4212.
14. *Caruso F., Dieter T., Penneherd P.* // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 1485.
15. *Lvov Y., Antipov A., Mamedov A.* et al. // Nano Lett. 2001. Vol. 13. P. 125.
16. *Antipov A.A., Sukhorukov G. B., Leporatti S.* et al. // Colloids and Surfaces A. 2002. Vol. 198. P. 535.
17. *Ibarz G., Dahne L., Donath E., Mohwald H.* // Advanced Materials. 2001. Vol. 13. P. 1324.
18. *Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voigt A.* et al. // Macromol. Rapid Commun. 2001. Vol. 22. P. 44.
19. *Ibarz G., Dahne L., Mohwald H.* // Chem. Mat. 2002. Vol. 14. P. 4059.
20. *Hofman-Caris H. M.* // New J. Chem. 1994. Vol. 18. P. 1087.

21. Caruso F. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 11.
22. Oyama T., Sprycha R., Xie Y. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 1993. Vol. 160. P. 298.
23. Sprycha R., Oyama H. T., Zelenev A., Matijevic E. // Colloid Polym. Sci. 1995. Vol. 273. P. 693.
24. Partch R., Gangolli S. G., Matijevic E. et al // J. Colloid and Interface Sci. 1991. Vol. 144. P. 27.
25. Huang S., Matijevic E. // J. Mater. Res. 1995. Vol. 10. P. 1327.
26. Marinakos S. M., Brousseau L. C., Jones A., Feldheim D. L. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 1214.
27. Marinakos S. M., Shultz D. A., Feldheim D. L. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 34.
28. Marinakos M., Novak J. P., Brousseau L. C. et al // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 8518.
29. Ottewill H., Schofield A. B., Waters J. A., J. Williams N. S. // Colloid and Polym. Sci. 1997. Vol. 275. P. 274.
30. Hergeth W. D., Steinau U. J., Bittrich H. J. et al. // Progr. Colloid and Polym. Sci. 1991. Vol. 85. P. 82.
31. M. van Herk // NATO ASI. Ser. E. 1997. Vol. 335. P. 435.
32. Quaroni L., Chumanov G. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 642.
33. Decher G. // Science. 1997. Vol. 277. P. 1232.
34. Sukhorukov G. B., Donath E., Davis S. et al. // Polym. Adv. Technol. 1998. P. 759.
35. Hsu W. P., Ronnquist L., Matijevic E. // Langmuir. 1988. Vol. 4. P. 31.
36. Ocana M., Hsu W. P., Matijevic E. // Langmuir. 1991. Vol. 7. P. 2911.
37. Garg A., Matijevic E. // Langmuir. 1988. Vol. 4. P. 38.
38. Ishikawa T., Matijevic E. // Ibid. P. 26.
39. Chittofrati S., Matijevic E. // Colloids and Surfaces. A. 1990. Vol. 48. P. 65.
40. Lee S-H., Her Y-S., Matijevic E. // J. Colloids and Interfaces Sci. 1997. Vol. 186. P. 193.
41. Niederberger M., Krumeich F., Heteschweiler K., Nesper R. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 78.
42. LaMer V. K. // Ind. and Eng. Chem. 1952. Vol. 44. P. 1270.
43. LaMer V. K., Dinegar R. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 4847.
44. Edelson I. H., Glaeser A. M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1988. Vol. 71. P. 225.
45. Ocana M., Rodriguez-Clemente R., Serna S. J. // Adv. Mater. 1995. Vol. 7. P. 212.
46. Privman V., Goia D. V., Park J., Matijevic E. // J. Colloids and Interfaces Sci. 1997. Vol. 213. P. 36.
47. Matijevic E. // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 8.
48. Sugimoto T., Matijevic E. // J. Coll. Int. Sci. 1980. Vol. 74. P. 227.
49. Hamada S., Kudo Y., Okada J., Kano H. // J. Colloid and Interface Sci. 1987. Vol. 118. P. 356.
50. Sukhorukov G. B., Donath E., Davis S. A. et al. // Colloids and Surfaces. A. 1998. Vol. 137. P. 253.
51. Antipov A. A., Shchukin D., Fedutik Y. et al. // Colloids and Surfaces. A. 2003, in press.
52. Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Leporatti S. et al. // Colloids and Surfaces. A. 2002. Vol. 198. P. 535.
53. Donath E., Sukhorukov G. B., Mohwald H. // Nachr. Chem., Techn. and Lab. 1999. Vol. 47. P. 400.
54. Sukhorukov G. B., Brumen M., Donath E., Mohwald H. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 6434.
55. Rivadeneyra M. A., Delgado R., Quesada E., Ramos-Cormenzana A. // Curr. Microbiol. 1991. Vol. 22. P. 185.
56. Colfen H., Antonietti M. // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 582.
57. Sedlak M., Antonietti M., Colfen H. // Macromol. Chem. Phys. 1998. Vol. 199. P. 247.
58. Kmetko J., Yu C. J., Evmenenko G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 186.
59. Shimomura N., Ohkubo N., Ichikawa K. // Chem. Lett. 2002. Vol. 9. P. 902.