

ISSN 1991-3494

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

4

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2015

ШІЛДЕ
ИЮЛЬ
JULY

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Айтхожина Н.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байпақов К.М.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байтулин И.О.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Берсімбаев Р.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Газалиев А.М.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Дүйсенбеков З.Д.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Елешев Р.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Қалменов Т.Ш.**; фил. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Нысанбаев А.Н.**; экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА академигі **Сатубалдин С.С.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбжанов Х.М.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішев М.Е.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішева З.С.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Абсадықов Б.Н.** (бас редактордың орынбасары); а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баймұқанов Д.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Байтанаев Б.А.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Давлетов А.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Қалимолдаев М.Н.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Медеу А.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Огарь Н.П.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Таткеева Г.Г.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Үмбетаев И.**

Р е д а к ц и я к е ñ е с і :

Ресей ҒА академигі **Велихов Е.П.** (Ресей); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Гашимзаде Ф.** (Әзірбайжан); Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Джрбашян Р.Т.** (Армения); Ресей ҒА академигі **Лаверов Н.П.** (Ресей); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Москаленко С.** (Молдова); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Рудик В.** (Молдова); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Сагян А.С.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Тодераш И.** (Молдова); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Якубова М.М.** (Тәжікстан); Молдова Республикасының ҰҒА корр. мүшесі **Лупашку Ф.** (Молдова); техн. ғ. докторы, профессор **Абиев Р.Ш.** (Ресей); техн. ғ. докторы, профессор **Аврамов К.В.** (Украина); мед. ғ. докторы, профессор **Юрген Аппель** (Германия); мед. ғ. докторы, профессор **Иозеф Банас** (Польша); техн. ғ. докторы, профессор **Гарабаджиу** (Ресей); доктор PhD, профессор **Ивахненко О.П.** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Изабелла Новак** (Польша); хим. ғ. докторы, профессор **Полещук О.Х.** (Ресей); хим. ғ. докторы, профессор **Поняев А.И.** (Ресей); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); техн. ғ. докторы, профессор **Хрипунов Г.С.** (Украина)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Н.А. Айтхожина**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **К.М. Байпаков**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **И.О. Байгулин**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Р.И. Берсимбаев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор с.-х. наук, проф., академик НАН РК **З.Д. Дюсенбеков**; доктор сельскохоз. наук, проф., академик НАН РК **Р.Е. Елешев**; доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Т.Ш. Кальменов**; доктор фил. наук, проф., академик НАН РК **А.Н. Нысанбаев**; доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **С.С. Сатубалдин**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.М. Абжанов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Е. Абишев**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **З.С. Абишева**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Н. Абсадыков** (заместитель главного редактора); доктор с.-х. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Д.А. Баймуканов**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.А. Байтанаев**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Е. Давлетов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Н. Калимолдаев**; доктор геогр. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А. Медеу**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Н.П. Огарь**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Г.Г. Таткеева**; доктор сельскохоз. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И. Умбетаев**

Редакционный совет:

академик РАН **Е.П. Велихов** (Россия); академик НАН Азербайджанской Республики **Ф. Гашимзаде** (Азербайджан); академик НАН Украины **В.В. Гончарук** (Украина); академик НАН Республики Армения **Р.Т. Джрбашян** (Армения); академик РАН **Н.П. Лаверов** (Россия); академик НАН Республики Молдова **С. Москаленко** (Молдова); академик НАН Республики Молдова **В. Рудик** (Молдова); академик НАН Республики Армения **А.С. Сагиян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **И. Тодераш** (Молдова); академик НАН Республики Таджикистан **М.М. Якубова** (Таджикистан); член-корреспондент НАН Республики Молдова **Ф. Лупашку** (Молдова); д.т.н., профессор **Р.Ш. Абиев** (Россия); д.т.н., профессор **К.В. Аврамов** (Украина); д.м.н., профессор **Юрген Аппель** (Германия); д.м.н., профессор **Иозеф Банас** (Польша); д.т.н., профессор **А.В. Гарабаджиу** (Россия); доктор PhD, профессор **О.П. Ивахненко** (Великобритания); д.х.н., профессор **Изабелла Новак** (Польша); д.х.н., профессор **О.Х. Полещук** (Россия); д.х.н., профессор **А.И. Поняев** (Россия); профессор **Моход Хасан Селамат** (Малайзия); д.т.н., профессор **Г.С. Хрипунов** (Украина)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан». ISSN 1991-3494

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

N.A. Aitkhozhina, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **K.M. Baipakov**, dr. hist. sc., prof., academician of NAS RK; **I.O. Baitulin**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **R.I. Bersimbayev**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Z.D. Dyusenbekov**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **R.Ye. Yeleshev**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **T.Sh. Kalmenov**, dr. phys. math. sc., prof., academician of NAS RK; **A.N. Nysanbayev**, dr. phil. sc., prof., academician of NAS RK; **S.S. Satubaldin**, dr. econ. sc., prof., academician of NAS RK; **Kh.M. Abzhanov**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Ye. Abishev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.S. Abisheva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.N. Absadykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK (deputy editor); **D.A. Baimukanov**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.A. Baytanayev**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A.Ye. Davletov**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.N. Kalimoldayev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A. Medeu**, dr. geogr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **N.P. Ogar**, dr. biol. sc., prof., corr. member of NAS RK; **G.G. Tatkeeva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **I. Umbetayev**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK

Editorial staff:

E.P. Velikhov, RAS academician (Russia); **F. Gashimzade**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **V.V. Goncharuk**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **R.T. Dzhrbashian**, NAS Armenia academician (Armenia); **N.P. Laverov**, RAS academician (Russia); **S.Moskalenko**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Rudic**, NAS Moldova academician (Moldova); **A.S. Sagiyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **I. Toderas**, NAS Moldova academician (Moldova); **M. Yakubova**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **F. Lupaşcu**, NAS Moldova corr. member (Moldova); **R.Sh. Abiyev**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **K.V. Avramov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine); **Jürgen Appel**, dr.med.sc., prof. (Germany); **Joseph Banas**, dr.med.sc., prof. (Poland); **A.V. Garabadzhiu**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **O.P. Ivakhnenko**, PhD, prof. (UK); **Isabella Nowak**, dr.chem.sc., prof. (Poland); **O.Kh. Poleshchuk**, chem.sc., prof. (Russia); **A.I. Ponyaev**, dr.chem.sc., prof. (Russia); **Mohd Hassan Selamat**, prof. (Malaysia); **G.S. Khripunov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.
ISSN 1991-3494

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

**BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 1991-3494

Volume 4, Number 356 (2015), 5 – 13

STUDY OF POLYMERIZED EMULSIONS FORMED SPONTANEOUSLY AND CONTAINED ACTIVE SUBSTANCES

S. Aidarova, A. Tleuova^{1,2}, A. Sharipova^{1,2}, N. Bekturganova¹, D. Grigoriyev², R. Miller²

¹Kazakh National Technical University named K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan,

²Max-Planck Institute, Potsdam, Germany.

E-mail: tleuova_aiym@mail.ru

Key words: Nanoemulsions, capsulation, nanocapsulation, spontaneous emulsification, nanocapsules

Abstract. Using emulsions with polymerized “oil” dispersed phase is the universal method to obtain containers, filled with corresponding active agents. Particularly, spontaneously emulsified Pickering emulsions oil in water can be used in this purpose. One of the successful attempts to develop materials, combining the improved functional characteristics with high environmental friendliness and renewability, was creation of so called “self-healing” functional materials. Its experimental samples were obtained during last 2-3 decennaries at once in several economically developed countries. Nanocontainers which contain active substances were obtained by emulsions polymerization formed spontaneously.

Purpose of this work was to obtain submicrosized capsules which can provide self-existing reducing of friction on the borders, coated with paints containing it. Their size, zeta-potential properties were studied by mean of photon correlation spectroscopy. Structural-morphological properties were studied by mean of scanning and transmission electron microscopy. Polymerized particles size dependence on cycles of washing process and washing substance was investigated.

УДК 544.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ В ОБЪЕМЕ ЭМУЛЬСИЙ «МАСЛО В ВОДЕ», СОДЕРЖАЩИХ В СОСТАВЕ АКТИВНЫЙ АГЕНТ

**С. Б. Айдарова¹, А. Б. Тлеуова^{1,2}, А. А. Шарипова^{1,2},
Н. Е. Бектурганова¹, Д. О. Григорьев², Р. Миллер²**

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей, Потсдам, Германия

Ключевые слова: Пикеринг эмульсии, наноэмульсии, микроинкапсулирование, спонтанное эмульгирование, субмикрокапсулы, нанокапсулы

Аннотация. Использование эмульсий с полимеризуемой «масляной» дисперсной фазой является универсальным методом приготовления контейнеров, заполненных соответствующими активными агентами.

В частности, спонтанно эмульгированные Пикеринг эмульсии «масло в воде» могут быть использованы с этой целью. Одной из успешных попыток разработки материалов, сочетающих наряду с улучшенными функциональными характеристиками высокую экологичность и возобновляемость, было создание так называемых «самовосстанавливающихся» функциональных материалов, экспериментальные образцы которых были созданы в течение последних 2-3 десятилетий сразу в нескольких экономически развитых странах.

Целью данной работы являлось получение капсул субмикронного размера, которые могут обеспечивать самопроизвольное снижение трения на границах, покрытых красками, их содержащими. Методом свободно-радикальной полимеризации в эмульсии, образованной спонтанным эмульгированием, успешно получены капсулы 3-(Триметоксисил) пропил метакрилата (ТПМ) с гексадецил триметоксисилоном (ГДТМС). Были изучены размеры и дзета-потенциал частиц эмульсий и последующих капсул методом лазерной корреляционной спектроскопии. Структура и морфология субмикрокапсул была изучена с использованием сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения. Была исследована зависимость размеров полимеризованных частиц от циклов промывки, а также вещества, которым промывали капсулы.

Введение. Фундаментальной особенностью грубых эмульсий «масло в воде» является их термодинамическая нестабильность, вызванная большим количеством свободной энергии, «хранящейся» в межфазном слое капель [1]. Такая нестабильность приводит систему к минимизации межфазной поверхности путем слияния капель масла, которая в конечном итоге приводит к полному разделению составляющих жидких фаз. Известным способом замедления коалесценции является добавление мелкодисперсных твердых частиц, которые могут вести себя как молекулы ПАВ, т.е. для них энергетически выгодно скапливаться на границе раздела масло-вода, стабилизирующие эмульсию или пену [1].

Этот вид стабилизации эмульсий в значительной степени игнорировались с раннего обнаружения Рамсденом в 1903 [2] и более подробного описания в работе Пикеринга в 1907 году [3], но позже начали вызывать повышенный интерес исследователей.

Пикеринг эмульсии – это эмульсии любого типа, либо типа «масло в воде» (м/в), «вода в масле» (в/м) или даже несколько, стабилизированные твердыми частицами вместо поверхностно-активных веществ [4-6].

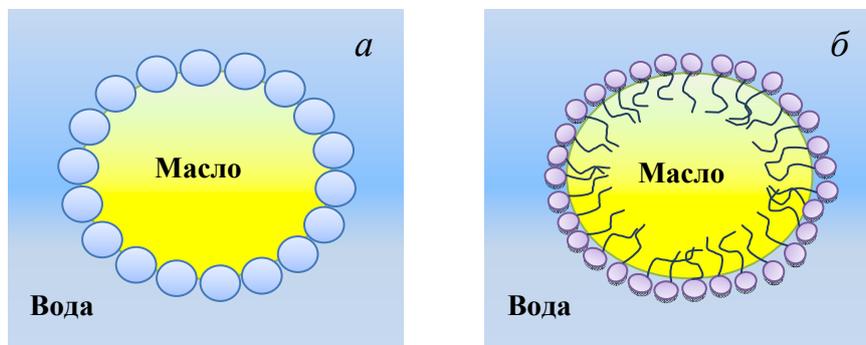


Рисунок 1 – Схемы эмульсии Пикеринга (а), стабилизированной твердыми частицами и эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ (б)

Пикеринг эмульсии являются привлекательными, так как они просты и имеют сильное сходство с хорошо изученными эмульсиями, стабилизированными ПАВ[7].

Важными достоинствами эмульсий Пикеринга, по сравнению с классическими эмульсиями, стабилизированными ПАВ, является их более высокая стабильность к коалесценции и изотермической перегонке. Это позволяет стабилизировать высококонцентрированные системы, а в некоторых случаях даже сохранять и восстанавливать структуру эмульсий даже после полного удаления дисперсионной среды [4]. Также отмечается устойчивость эмульсий Пикеринга к изменению рН среды, состава масляной фазы и введению добавок электролитов [8]. При флокуляции частиц может возникать дополнительный стабилизирующий эффект, связанный с образованием трехмерной гелевой структуры в объеме эмульсии [9].

Обычно использование ПАВ или других стабилизаторов с низкой молекулярной массой является обязательным для предотвращения коалесценции капелек. Тем не менее, остается

избыток ПАВ в образце, которые должны быть удалены после синтеза наночастиц, поскольку это может повлиять и усложнить их последующее применение, например, при формировании пленки. К тому же хорошо известно, что ПАВ могут привести к раздражению ткани или повреждению клеток, ставя под вопрос их использование в биомедицинских целях [10].

В отличие от эмульсий, стабилизированных ПАВ для эмульсий Пикеринга не требуется плотный слой – стабильные эмульсии образуются даже при 5%-м покрытии поверхности частицами [11].

Главными преимуществами систем, стабилизированных частицами являются сравнительно низкая себестоимость, экологичность и низкая токсичность в виду неиспользования или низкой концентрации традиционных ПАВ и высокомолекулярных соединений, что вызывает большой интерес за последние десятилетия для производства гибридных полимерных частиц и нанокомпозитов с супрамолекулярной коллоидной структурой. Эмульсионная и суспензионная полимеризация в эмульсиях Пикеринга позволяет получать *insitu* усиленные наноструктурированные полимерные композиты, необычные латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами [12].

Использование эмульсий с полимеризуемой «масляной» дисперсной фазой является универсальным методом приготовления контейнеров, заполненных соответствующими активными агентами [13, 14]. В частности, спонтанно эмульгированные Пикеринг эмульсии масло в воде могут быть использованы с этой целью [15].

Для того чтобы осуществить процесс эмульсионной полимеризации в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, необходимо учитывать тот факт, что процесс, как правило, протекает в прямых эмульсионных системах, и поэтому необходимо выбирать в процессе синтеза такие частицы, величина краевого угла которых со стороны воды была бы чуть меньше 90°.

Процесс микрокапсулирования незаменим там, где необходима доставка капсулируемого вещества на место без взаимодействия со средой, в которой хранится это вещество. Применение микрокапсулирования позволяет разделить друг от друга несовместимые компоненты, превратить жидкость в свободно плавающие твердые частицы, защитить функционально активный агент от окисления или утраты целевых свойств из-за воздействия окружающей среды, маскировать неприятный запах, вкус капсулируемого вещества, а также контролировать место и время высвобождения активного компонента (продолженное или замедленное высвобождение) [15].

Одной из успешных попыток разработки материалов, сочетающих наряду с улучшенными функциональными характеристиками высокую экологичность и возобновляемость, было создание так называемых «самовосстанавливающихся» функциональных материалов, экспериментальные образцы которых были созданы в течение последних 2-3 десятилетий сразу в нескольких экономически развитых странах. Полимерные материалы, восстанавливающие свою целостность после локального разрушения [16-19] (США, Нидерланды, Великобритания, ФРГ); покрытия, самозалечивающие поверхностные дефекты при легкой термообработке (США, ФРГ) [20]; антимикробные и антибактериальные материалы и покрытия, поддерживающие или даже усиливающие свою активность в средах с высоким микробиологическим загрязнением (Швеция, США) [21,22].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось получение капсул субмикронного размера (150-400 нм), заполненные активным агентом, которые могут обеспечивать антифрикционную функциональность.

Экспериментальная часть

Материалы. Для приготовления эмульсии масло в воде в качестве стабилизирующих твердых частиц использовался водная суспензия гидрофильного неагрегированного аморфного диоксида кремния диаметром 30нм, pH 9,1 (LudoxAS-40, SigmaAldrich Co., 40% мас.), в качестве основы масляной фазы использовали 3-(Триметоксисили)пропил метакрилат (ТПМ, AlfaAesar, 97%). В качестве активного агента использовали гексадецилтриметоксисилан (ГДТМС, Fluka, 85%). Во всех экспериментах вода была очищена системой очистки Milli-Q. Удельное сопротивление воды 18 МΩ см при 25°C. Для полимеризации использовали инициатор персульфат калия K₂S₂O₈. Для промывки капсул использовали спирт этаноловый, SigmaAldrich Co, 99,8% чистоты.

Приготовление эмульсии. За основу методики получения капсул субмикронного размера использовалась работа С. Саканны и др. [15], в которой описываются стабильно заряженные дисперсии неорганических коллоидов, вызывающие спонтанное эмульгирование гидрофобных молекул (ТПМ), для стабилизации эмульсий масло в воде.

Для получения эмульсии частицы диоксида кремния (0,772 г) разбавляли в деионизированной воде и вводили в нее заранее подготовленную смесь ТПМ (1,57 г) и гексадецилтриметоксисилана (0,15г), доводили объем воды до 40мл. Оставляли спонтанно эмульгироваться при комнатной температуре на двое суток.

Процесс полимеризации проводили при температуре 80°C с использованием инициатора персульфата калия 0,4 мМ. При добавлении, хорошо перемешивали. Затем ставили на водяную баню. Медленно поднимали температуру эмульсии до 80°C. Держали эту температуру в течение часа. Так же медленно охлаждали. Схема получения капсул ТПМ и ГДТМС показана на рисунке 2.

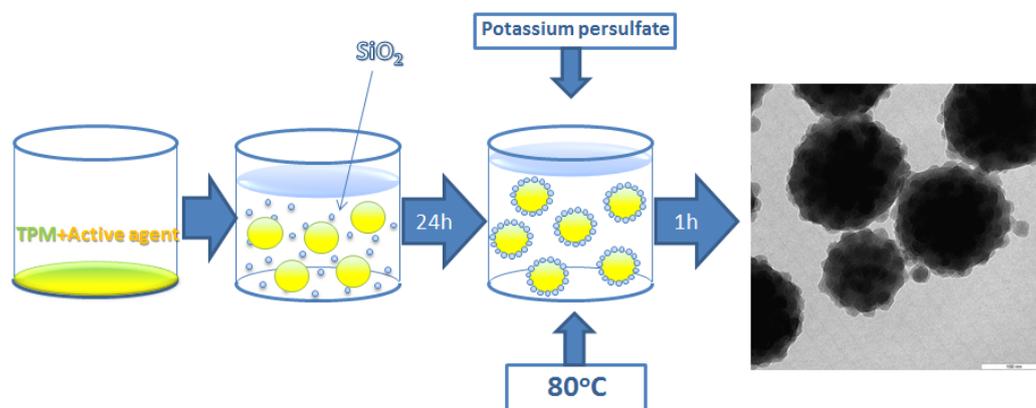


Рисунок 2 – схематическая иллюстрация получения капсул ТПМ и ГДТМС

Методы исследований. Для исследования размера и дзета-потенциала частиц наноэмульсий использовали метод лазерной корреляционной спектроскопии (ZetasizerNanoZSZEN3500, MalvernInstruments) при 25°C. При измерении размеров частиц инструмент выдает результат, усредняя 11 измерений отношения интенсивности от времени. Диаметры частиц и индекс полидисперсности были рассчитаны с учетом распределения размеров частиц. Все образцы отбирались сразу после остывания после полимеризации и были разбавлены водой до необходимой концентрации для измерения.

Морфология субмикрокапсул была изучена с использованием криосканирующей электронной микроскопии (крио-СЭМ, ControlLEO 1550), изучение структурно-морфологических свойств капсул проводили с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ, ZeissEM912 Omega) высокого разрешения. Образцы для ТЭМ и крио-СЭМ были подготовлены путем высушивания капель разбавленных эмульсий на специальных подложках. Для предотвращения заряжения поверхности во время процесса измерения, производили распыление слоя платины специальным оборудованием (GATANALto2500 Cryo), после чего образцы помещались в специальный отсек СЭМ.

Для изучения зависимости размеров полимеризованных частиц от количества циклов промывки, а также вещества, которым промывали капсулы, использовали центрифугу Sigma 3-30K, Sartorius. Скорость центрифугирования 2500 об./мин, по 15 мин каждый цикл. После каждого цикла промывки отбирали осадок и разбавляли в 16 раз большим количеством воды или этанола абсолютной чистоты.

Результаты и обсуждения

Методом свободнорадикальной полимеризации в объеме эмульсии (рисунок 2), образованной спонтанным эмульгированием, успешно получены капсулы ТПМ с ГДТМС с массовой концентрацией диоксида кремния в воде 1,93%.

Авторы работы [1] установили, что массовое соотношение масляной фазы к диоксиду кремния, при котором получают стабильные монодисперсные эмульсии, должно быть не ниже 1,3. В данной работе массовое соотношение количества масла к диоксиду кремния рассчитывали по следующей формуле и равнялось:

$$\frac{m_{oil}}{m_{SiO_2}} = \frac{1,72}{0,772} = 2,23$$

Для приготовления эмульсии использовали 1,72 г масляной фазы, 9% которой был активный агент ГДТМС массой 0,15 г, 91% составлял ТПМ массой 1,57 г.

На рисунке 3 показаны фотографии капсул, содержащих смесь ТПМ и ГДТМС, сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что частицы монодисперсны и распределены равномерно, со средним размером частиц 200 нм. По полученным рисункам можно определить четко выраженную структуру капсул. На рисунке 4 видно, что полученные частицы имеют сферическую форму, содержат внутри вещество (масляная фаза), плотно покрытое на поверхности частицами диоксида кремния.

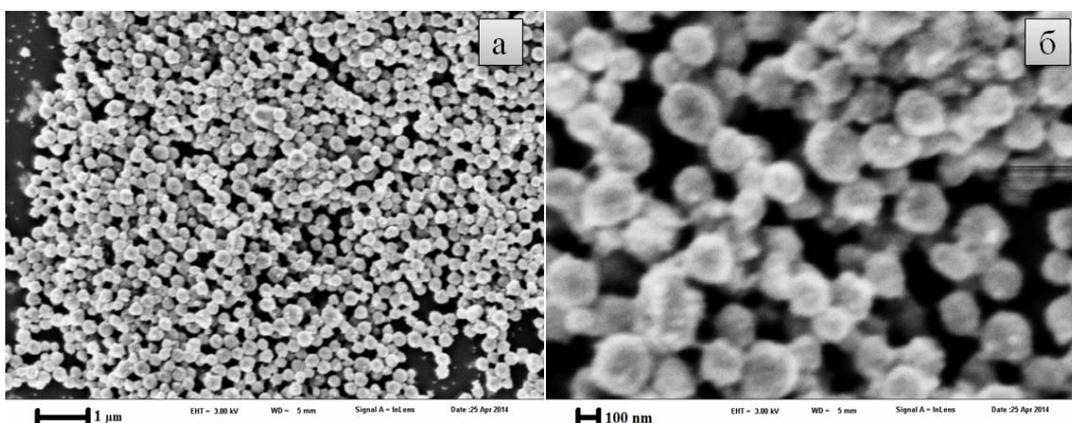


Рисунок 3 – Фотографии сканирующей электронной микроскопии, показывающие полимеризованные субмикрокапсулы ТПМ и ГДТМС, с адсорбированными наночастицами диоксида кремния (а) – масштаб 1 мкм, (б) – масштаб 100 нм

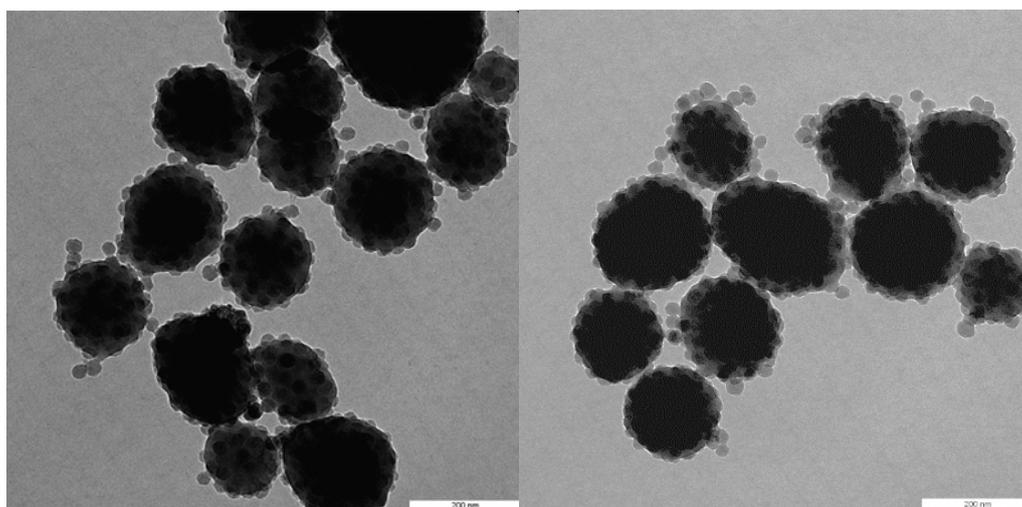


Рисунок 4 – Фотографии трансмиссионной электронной микроскопии, показывающие полимеризованные субмикрокапсулы ТПМ и ГДТМС, с адсорбированными наночастицами диоксида кремния, масштаб 200 нм

Результаты измерений размеров частиц эмульсионным методом лазерной корреляционной спектроскопии после 48 часов спонтанного эмульгирования, а также частиц после полимеризации можно увидеть на рисунке 5.

По данным измерений, средний размер частиц увеличился почти в два раза, от 120 нм (дисперсность 0,086) до 200 нм в среднем, с дисперсностью 0,035. Эмульсии являются моодисперсными, зета-потенциал полученных капсул -60 мВ, что говорит о высокой стабильности их эмульсии.

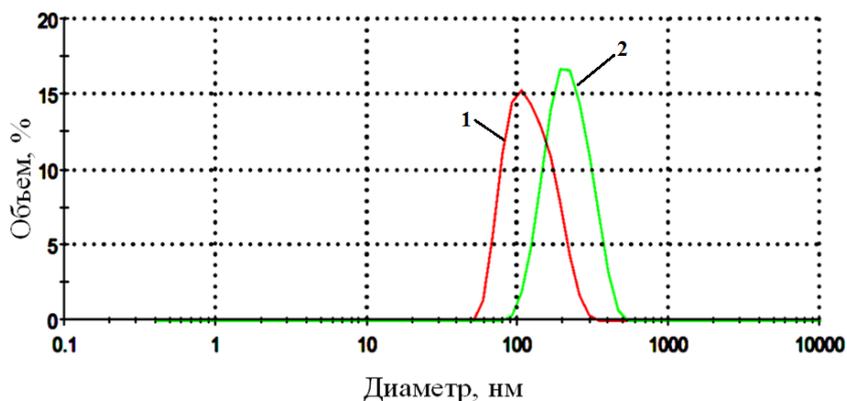


Рисунок 5 – Кривые распределения размеров капсул ТПМ и ГДТМС по объему раствора:
1 – эмульсия до полимеризации, 2 – после полимеризации

На рисунке 6 показаны кривые, описывающие размеры капсул по интенсивности, не подвергавшихся промывке, промытых водой, а также этанолом. В случае промывки водой дисперсность частиц уменьшалась, качество капсул в целом улучшалось, а в случае промывки этанолом появились агрегаты, говорящие о нарушении структуры капсул, о чем свидетельствует второй пик на третьей кривой.

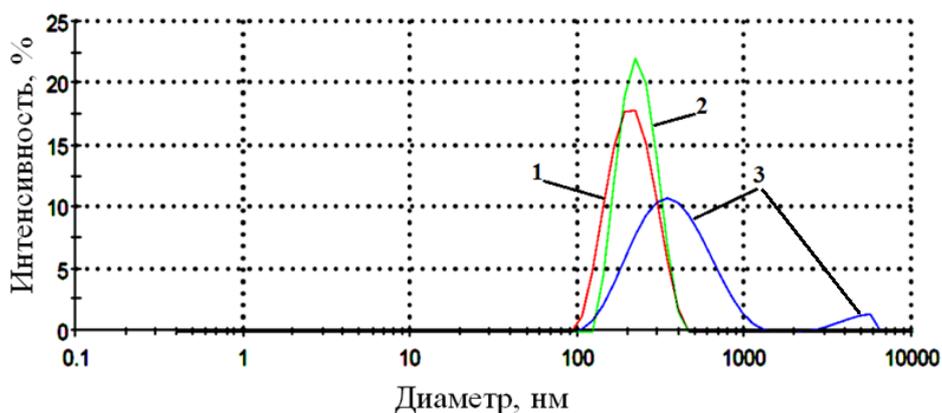


Рисунок 6 – Кривые распределения размеров капсул ТПМ и ГДТМС по объему раствора:
1 – после полимеризации, 2 – промывка водой, 3 – промывка этанолом

Исходя из результатов, описанных выше, для исследования влияния циклов промывки на размеры полимеризованных частиц, использовали ультрачистую воду. По данным, полученным методом лазерной корреляционной спектроскопии (рисунок 7), средний размер частиц увеличивался с каждым циклом промывки, что связано с вымыванием более мелких частиц из объема эмульсии.

После пятого раза промывки водой средний размер частиц снова уменьшился и был равен 361,9 нм, с полидисперсностью 0,276. Возможно, это связано с вымыванием их из объема эмульсии. Отсюда можно сделать вывод, что оптимальным количеством циклом промывки капсул является четыре, при которой достигается наилучшее качество капсул.

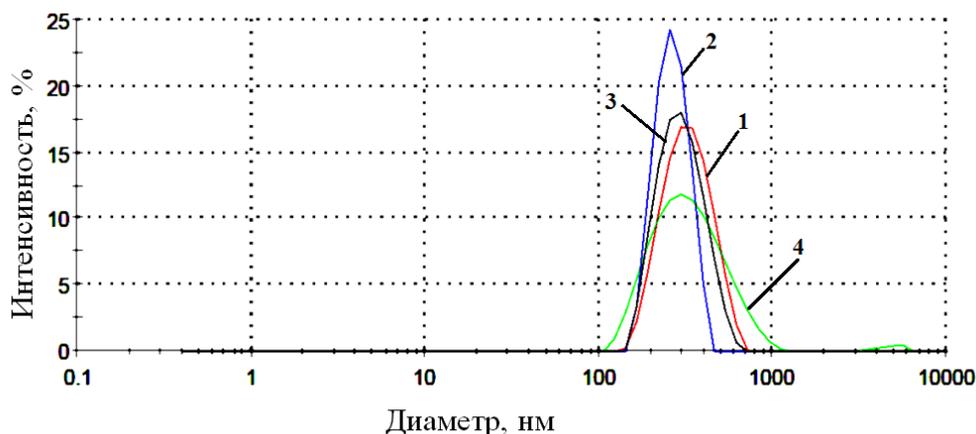


Рисунок 7 – Распределение размеров частиц после промывки водой:

1 кривая – 1 цикл промывки (215,7 нм, полидисперсность 0,049), 2 – 2 цикла (251,5 нм, полидисперсность 0,083), 3 – 3 цикла (297,8 нм, полидисперсность 0,223), 4 – после 4 циклов промывки (393,2 нм, полидисперсность 0,326)

Закключение. Таким образом, подобраны оптимальные условия процесса получения капсул, который состоит из двух стадий: спонтанного эмульгирования с наночастицами диоксида кремния и полимеризации в объеме эмульсии. В качестве масляной фазы был использован 3-(Триметоксисили) пропил метакрилат, который использовался в качестве основы для антифрикционного активного агента.

Методом свободнорадикальной полимеризации в объеме эмульсии (рисунок 2), образованной спонтанным эмульгированием, успешно получены капсулы ТПМ с ГДТМС со средним размером частиц 200нм и зета-потенциалом -60мВ.

Изучено влияние процесса промывки на размеры капсул. Выявлено, что оптимальным веществом промывки эмульсии является вода, а количество промываний – четыре.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Sacanna, W. K. Kegel, and A. P. Philipse, Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids, *Langmuir*, 2007, 23, 10486-10492 (in Eng.).
- [2] Ramsden W., Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions, *Proc. Royal Soc. London*, 1903, 72, 156-164 (in Eng.).
- [3] Pickering S.U., *Emulsions*, *J.Chem. Soc.*, 1907, 91, 2001-2021 (in Eng.).
- [4] R.Aveyard, B.P. Binks, J.H.Clint, Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, 100-102, 503-546 (in Eng.).
- [5] B.P. Binks. Particles as surfactants – similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7, 21-41 (in Eng.).
- [6] B.P. Binks, T.S. Hozorov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press., 2006, 503 (in Eng.).
- [7] Y.Shevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects*, 2013, 439, 23-24 (in Eng.).
- [8] Lagaly G., Reese M., Abend S., Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 14, 83-103 (in Eng.).
- [9] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clausse D. Dutschk V., Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 238-245 (in Eng.).
- [10] A. Schrade, K.Landfester, U.Ziener., Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization, *Chem. Soc.Rev.*, 2013, 42, 6823-6839 (in Eng.).
- [11] E.Vignati, R.Piazza, T.P. Lockhart, Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion, *Langmuir*, 2003, 19, 6650-6656 (in Eng.).
- [12] Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю., Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов, *Вестник МИТХТ. Изд.: Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова.*, Москва, 2003, 8, 1, 2003, 3-14 (in Rus.).
- [13] M.F. Haase, D.O. Grigoriev, H. Mohwald, and D.G. Shchukin, Development of nanoparticle stabilized polymer nanocontainers with high content of the encapsulated active agent and their application in water-borne anticorrosive coatings, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2429-2435 (in Eng.).
- [14] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy, Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958 (in Eng.).

- [15] R.Dubey, T.C.Shami, K.U.Bhasker Rao, Microencapsulation technology and applications, Defence Science Journal, 2009, 59, 1, 82-95(in Eng.)
- [16] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, et al., Autonomic healing of polymer composites, , Nature,2001, 409, 794–797(in Eng.).
- [17] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, van der Zwaag S, U.S. Schubert, Self-Healing Materials, *Adv. Mater*,2010, 22, 5424-5430(in Eng.).
- [18] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy., Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958(in Eng.).
- [19] H.R. Williams, R.S. Trask & I.P. Bond, *Smart Mat.Struc.*, 2007, 16(4) (in Eng.).
- [20] R. Reyer, M. Melchior, T. Stingl, Bayer, Modern waterborne coatings: environment-friendly, efficiently and with high-performance. Sustainability from megatrend to business, Advances in Coatings Technology Conference proceedings, 2012, 9, 345-354(in Eng.).
- [21] B. Dahlbäck, H. Blanck, M. Nyden, The challenge to find new sustainable antifouling approaches for shipping , Coastal Marine Science, 2010, 34(1), 212-215(in Eng.).
- [22] E. Haslbeck, Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper Long-life Antifouling Coatings, ESTCP Project WP-0306 Final Report, 2007(in Eng.).

REFERENCES

- [1] S. Sacanna, W. K. Kegel, and A. P. Philipse, Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids, *Langmuir*, 2007, 23, 10486-10492 (in Eng.).
- [2] Ramsden W., Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions, *Proc. Royal Soc. London*, 1903, 72, 156-164 (in Eng.).
- [3] Pickering S.U., Emulsions, *J.Chem. Soc.*, 1907, 91, 2001-2021(in Eng.).
- [4] R.Aveyard, B.P. Binks, J.H.Clint, Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, 100-102, 503-546 (in Eng.).
- [5] B.P. Binks. Particles as surfactants – similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7, 21-41 (in Eng.)
- [6] B.P. Binks, T.S. Hozorov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press., 2006, 503(in Eng.)
- [7] Y.Shevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects*, 2013, 439, 23-24 (in Eng.)
- [8] Lagaly G., Reese M., Abend S., Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 14, 83–103(in Eng.)
- [9] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clausse D. Dutschk V., Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 238–245(in Eng.)
- [10] A. Schrade, K.Landfester, U.Ziener., Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization, *Chem.Soc.Rev.*, 2013, 42, 6823-6839(in Eng.)
- [11] E.Vignati, R.Piazza, T.P. Lockhart, Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion, *Langmuir*, 2003, 19, 6650-6656 (in Eng.).
- [12] Pokid'ko B.V., Botin D.A., Pletnev M.Ju., Jemul'sii Pikeringa i ih primenenie pri poluchenii polimernyh nanostrukturirovannykh materialov, *Vestnik MITHT. Izd.: Moskovskaja Gosdarstvennaja akademija tonkoj himicheskoj tehnologii im. M.V.Lomonosova.*, Moskva, 2003, 8, 1, 2003, 3–14 (in Rus.).
- [13] M.F. Haase, D.O. Grigoriev, H. Mohwald, and D.G. Shchukin, Development of nanoparticle stabilized polymer nanocontainers with high content of the encapsulated active agent and their application in water-borne anticorrosive coatings, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2429-2435 (in Eng.).
- [14] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy, Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958(in Eng.).
- [15] R.Dubey, T.C.Shami, K.U.Bhasker Rao, Microencapsulation technology and applications, Defence Science Journal, 2009, 59, 1, 82-95(in Eng.)
- [16] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, et al., Autonomic healing of polymer composites, , Nature,2001, 409, 794–797(in Eng.).
- [17] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, van der Zwaag S, U.S. Schubert, Self-Healing Materials, *Adv. Mater*,2010, 22, 5424-5430(in Eng.).
- [18] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy., Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958(in Eng.).
- [19] H.R. Williams, R.S. Trask & I.P. Bond, *Smart Mat.Struc.*, 2007, 16(4) (in Eng.).
- [20] R. Reyer, M. Melchior, T. Stingl, Bayer, Modern waterborne coatings: environment-friendly, efficiently and with high-performance. Sustainability from megatrend to business, Advances in Coatings Technology Conference proceedings, 2012, 9, 345-354(in Eng.).
- [21] B. Dahlbäck, H. Blanck, M. Nyden, The challenge to find new sustainable antifouling approaches for shipping , Coastal Marine Science, 2010, 34(1), 212-215(in Eng.).
- [22] E. Haslbeck, Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper Long-life Antifouling Coatings, ESTCP Project WP-0306 Final Report, 2007(in Eng.).

**ҚҰРАМЫНДА АКТИВТІ ЗАТТАР БАР КОНТЕЙНЕРЛЕРДІ АЛУ ҮШІН
КЕНЕТТЕН ЭМУЛЬГИРЛЕНГЕН МАЙ/СУ ЭМУЛЬСИЯЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ**

С. Б. Айдарова¹, А. Б. Тілеуова^{1,2}, А. А. Шәрипова^{1,2}, Н. Е. Бектұрғанова¹, Д. О. Григорьев², Р. Миллер²

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей, Потсдам, Германия

Тірек сөздер: Пикеринг эмульсиялар, наноэмульсиялар, микрокапсулдау, кенеттен эмульгирлеу, суб-микрокапсулалар, нанокапсулалар.

Аннотация. Құрамында активті заттар бар контейнерлерді алу үшін кенеттен эмульгирленген май/су Пикеринг эмульсиялар қолданылды. Еркінрадикалды полимерлеу әдісін қолдану арқылы 3-(Триметокси-сили)пропил метакрилат (ТПМ) пен гексадецилтриметоксисиланның (ГДТМС) капсулалары (150-400 нм) алынды. Олардың өлшемдері, зета-потенциалы, құрылыс-морфологиялық қасиеттері зерттелінді.

Поступила 22.05.2015 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 21.07.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
12,9 п.л. Тираж 2000. Заказ 4.