

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

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

5

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2016

ҚЫРКҮЙЕК
СЕНТЯБРЬ
SEPTEMBER

Б а с р е д а к т о р ы

х. ғ. д., проф., ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абиев Р.Ш. проф. (Ресей)
Абишев М.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймуқанов Д.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Байпақов К.М. проф., академик (Қазақстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Қазақстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Қазақстан)
Велихов Е.П. проф., РҒА академигі (Ресей)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Әзірбайжан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Қалимолдаев М.Н. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., корр.-мүшесі (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалықов Ж.У. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Полещук О.Х. проф. (Ресей)
Поняев А.И. проф. (Ресей)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Қазақстан)
Таткеева Г.Г. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Умбетаев И. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Якубова М.М. проф., академик (Тәжікстан)

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д. х. н., проф. академик НАН РК
М. Ж. Журинов

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абиев Р.Ш. проф. (Россия)
Абишев М.Е. проф., член-корр. (Казахстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Апель Юрген проф. (Германия)
Баймуканов Д.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Байпаков К.М. проф., академик (Казахстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Казахстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Казахстан)
Велихов Е.П. проф., академик РАН (Россия)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Азербайджан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Калимолдаев М.Н. проф., чл.-корр. (Казахстан), зам. гл. ред.
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., чл.-корр. (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалыков Ж.У. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Полещук О.Х. проф. (Россия)
Поняев А.И. проф. (Россия)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Казахстан)
Таткеева Г.Г. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Умбетаев И. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Якубова М.М. проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

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, 2016

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

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M. Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d:

Abiyev R.Sh. prof. (Russia)
Abishev M.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Avramov K.V. prof. (Ukraine)
Appel Jurgen, prof. (Germany)
Baimukanov D.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Baipakov K.M. prof., academician (Kazakhstan)
Baitullin I.O. prof., academician (Kazakhstan)
Joseph Banas, prof. (Poland)
Bersimbayev R.I. prof., academician (Kazakhstan)
Velikhov Ye.P. prof., academician of RAS (Russia)
Gashimzade F. prof., academician (Azerbaijan)
Goncharuk V.V. prof., academician (Ukraine)
Davletov A.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Dzhrbashian R.T. prof., academician (Armenia)
Kalimoldayev M.N. prof., corr. member. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Laverov N.P. prof., academician of RAS (Russia)
Lupashku F. prof., corr. member. (Moldova)
Mohd Hassan Selamat, prof. (Malaysia)
Myrkhalykov Zh.U. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Nowak Isabella, prof. (Poland)
Ogar N.P. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Poleshchuk O.Kh. prof. (Russia)
Ponyaev A.I. prof. (Russia)
Sagiyani A.S. prof., academician (Armenia)
Satubaldin S.S. prof., academician (Kazakhstan)
Tatkeyeva G.G. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Umbetayev I. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Khripunov G.S. prof. (Ukraine)
Yakubova M.M. prof., academician (Tadjikistan)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

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, 2016

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

S. Aidarova^{1*}, A. Tleuova¹, D. Grigoriev², R. Miller²

¹Kazakh National Research Technical University after K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan,

²Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany.

E-mail: zvezda.s.a@gmail.com, isa-aseem@mail.ru

SELECTION OF THE HYDROPHOBIC ACTIVE AGENTS IN ORDER TO OBTAIN THE MICRO- AND NANOCAPSULES IN THE SYSTEMS OF 3-(TRIMETHOXYSILYL) PROPYL METHACRYLATE / ANTI-FRICTION AGENT / WATER / DISPERSION OF SILICA NANOPARTICLES

Abstract. This paper presents the results of the development of scientific bases of synthesis and design of micro and nanocapsules with an active hydrophobic agent based on Pickering emulsions in order to create self-healing functional coatings with anti-friction effect in systems of 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate / anti-friction agent / water / dispersion of silica nanoparticles. The selection of the hydrophobic agent was performed to obtain optimal morphology structure. The influence of the chain length of the radical active agent, its chemical nature, as well as the acidity of the aqueous phase on the main characteristics of the synthesized emulsions was studied. In this work the method of spontaneous emulsification to encapsulate active ingredients, the method of scanning and transmission electron microscopy (ZeissEM912 Omega), laser correlation spectroscopy method to measure the size of micro- and nanocapsules (ALV-7004 Multiple tau digital correlator), the method of measurement of the electrokinetic zeta potential (Malvern Zetasizer NanoZ apparatus) have been applied. It was determined that the zeta potential of the synthesized particles is changed to values $-50 \div 60$ mV, indicating their high stability due to electrostatic forces. Thus, as a result of study of the encapsulating process the active agents showed optimal characteristics of emulsions and capsules were selected.

Key words: Pickering emulsion, nanoemulsions, microencapsulation, emulsification, nanocapsules.

УДК 541.64:678.744

¹С. Б. Айдарова*, ¹А. Б. Тлеуова, ¹Н. Е. Бектұрғанова, ²Д. О. Григорьев, ²Р. Миллер

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

²Институт им. Макса Планк, Германия, Потсдам/Гольм

ПОДБОР ГИДРОФОБНОГО АГЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОКАПСУЛ В СИСТЕМАХ 3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ МЕТАКРИЛАТ/ АНТИФРИКЦИОННЫЙ АГЕНТ/ ВОДА/ СУСПЕНЗИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Аннотация. В работе представлены результаты разработки научных основ формирования и дизайна микро- и нанокapsул с активным гидрофобным агентом на основе эмульсий Пикеринга для создания самовосстанавливающихся функциональных покрытий с антифрикционным действием в системах 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат/ антифрикционный агент/ вода/ суспензия наночастиц диоксида кремния. Был произведен подбор гидрофобного агента для получения оптимальной морфологии структуры. Изучено влияние длины цепи радикала активного агента, его химической природы, а также кислотности водной фазы на основные характеристики синтезированных эмульсий. В работе были применены метод спонтанного эмуль-

гирования для инкапсулирования активных ингредиентов, метод сканирующего и просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа (ZeissEM912 Omega), метод лазерной корреляционной спектроскопии для измерения размеров микро- и наночастиц (ALV-7004 Multiple tau digital correlator), метод измерения электрокинетического дзета-потенциала (Malvern Zetasizer NanoZ apparatus). Было определено, что дзета-потенциал синтезированных частиц изменяется до значений $-50 \div 60$ мВ, что говорит об их высокой стабильности благодаря электростатическим силам. Таким образом, в результате исследований процесса инкапсулирования были отобраны активные агенты, использование которых показали оптимальные характеристики эмульсий и капсул.

Ключевые слова: Пикеринг эмульсии, наноэмульсии, микроинкапсулирование, эмульгирование, наночапулы.

Введение. Одним из ведущих трендов в современном материаловедении является разработка эргономичных, экономичных и экологичных новых нанодисперсных материалов, использующих в своей структуре или функциональности принципы биомиметики. Одним из наиболее интенсивно развивающихся в настоящее время примером таких материалов могут служить так называемые «автономные» функциональные материалы, т.е. материалы, обладающие той или иной функцией вне зависимости от их дополнительной обработки и проявляющейся при воздействии на них внешних стимулов. К числу таких материалов относятся самозалечивающиеся полимеры, самозащищающие функциональные покрытия (антикоррозионные, противомикробные) и т.д. Расширение спектра функциональности таких материалов представляет не только значительный научный интерес в области материаловедения, но и открывает широкие перспективы для экономического внедрения новых материалов и изделий из них в народном хозяйстве Республики Казахстан, что позволит добиться не только повышения эффективности экономики, но и снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

Образцы некоторых таких так называемых «самовосстанавливающихся» функциональных материалов были созданы в течение последних 2-3 десятилетий сразу в нескольких экономически развитых странах. Наиболее яркими примерами таких систем являются полимерные материалы, восстанавливающие свою целостность после локального разрушения [1-4] (США, Нидерланды, Великобритания, ФРГ); покрытия, самозалечивающие поверхностные дефекты при легкой термообработке (США, ФРГ) [5]; антимикробные и антибактериальные материалы и покрытия, поддерживающие или даже усиливающие свою активность в средах с высоким микробиологическим загрязнением (Швеция, США) [6, 7].

Однако, несмотря на определенные успехи, систематический подход, основанный на изучении коллоидно-химических свойств компонентов и применение эмульсий Пикеринга для капсулирования гидрофобных агентов практически не проведен.

Целью данной работы являлась разработка научных основ формирования и дизайн микро- и наночапул с активным гидрофобным агентом на основе эмульсий Пикеринга для создания самовосстанавливающихся функциональных покрытий с антифрикционным действием.

1. Материалы. Алкоксисилан 3-(Триметоксисилил)пропил метакрилат, 98% SigmaAldrich Co., гидрофобные антифрикционные агенты на основе длинноточечных алкоксисиланов (октадецил-, гексадецил-, додецил-, октил-, этил-, фенил- триметоксисиланы, диэтоксиметил-октадецилсилан, октадецил трихлорсилан) фирм Sigma Aldrich, Fluka, ABCR и длинноточечный алкан, октадекан, Fluka, маслорастворимые ПАВ (олеиновая кислота, стеариновая кислота) фирм Alfa Aesar и Fisher Scientific UK Limited, диоксид кремния SiO₂ Ludox AS-40.

Подробная информация о физико-химических характеристиках объектов исследования приведена в таблице 1.

2. Методы исследования.

2.1. Метод инкапсулирования активных ингредиентов. Авторы работы [8] установили, что массовое соотношение масляной фазы к диоксиду кремния, при котором получают стабильные монодисперсные эмульсии, должно быть не ниже 1,3. Опираясь на эти данные, массовое соотношение количества масла к диоксиду кремния рассчитали по следующей формуле и соотношение равнялось 2,23:

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

Таблица 1 – Физико-химические характеристики использованных активных гидрофобных ингредиентов из семейства алкоксисиланов

| Вещество | Формула | Mr, г/моль | Чистота, % | Фирма |
|---|---|------------|-----------------|------------------------------|
| 3-(Триметоксисилил) пропил метакрилат (ТПМ) | | 248.35 | 98 | SigmaAldrich Co. |
| Октадецилтриметоксисилан (ОДТМС) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | 374.67 | 97 | ABCR GmbH |
| Гексадецилтриметоксисилан (ГДТМС) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | 346.62 | техн. ≥ 85 | Fluka |
| Додэцилтриметоксисилан (ДДТМС) | | 332.59 | 90 | ABCR GmbH |
| Октилтриметоксисилан (ОТМС) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | 234.41 | 96 | SigmaAldrich Co. |
| Этилтриметоксисилан (ЭТМС) | $\text{H}_3\text{CO}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 150.25 | ≥ 97 | SigmaAldrich Co. |
| Фенил триметоксисилан (ФТМС) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | 198.29 | 98 | ABCR GmbH |
| Диэтоксиметил-октадецилсилан (ДЕМОДС) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ | 386.73 | 95 | SigmaAldrich Co. |
| Октадецил трихлорсилан (ОДТХС) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ | 387.93 | 95 | SigmaAldrich Co. |
| Октадекан | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ | 254.49 | 99 | Fluka |
| Олеиновая кислота | | 282.46 | ≥ 99 | Alfa Aesar |
| Стеариновая кислота | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2\text{COOH}$ | 284.48 | ≥ 97 | Fisher Scientific UK Limited |

Для получения эмульсии исходную концентрированную суспензию диоксида кремния (1,93 г) разбавляли в деионизированной воде (примерно 30 мл) и вводили масло ТПМ (1,72 г), довели объем воды до 40мл. В случае введения активного агента, сначала его смешивали с ТПМ, давая время для полного смешивания, и далее вводили в водную фазу. Оставляли спонтанно эмульгироваться при комнатной температуре на 24 часа.

Процесс полимеризации проводили при температуре 80°C с использованием инициатора персульфата калия с концентрацией 0,4мМ. При добавлении, хорошо перемешивали. Затем

ставили на водяную баню. Медленно поднимали температуру эмульсии до 80°C. Держали эту температуру в течение 1 часа. Так же медленно охлаждали.

2.2. Метод сканирующего и просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа. Фотоснимки капсул получали с помощью сканирующего электронного микроскопа, принцип работы которого основан на взаимодействии электронного пучка с очень тонким металлическим покрытием, ранее нанесенным на образец, в результате чего возникают отраженные, или испускаемые, электроны.

Изучение морфологических свойств капсул проводили с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ, ZeissEM912 Omega). Образцы для ТЭМ и 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 или ТЭМ.

2.3 Метод лазерной корреляционной спектроскопии для измерения динамического светорассеяния (Dynamic Light Scattering Measurements, DLS). Измерения динамического светорассеяния исследуемых растворов проводились на приборе ALV-7004 Multiple tau digital correlator, который оборудован системой CGS-3 Compact Goniometer system, 22 mW He-Ne laser (длина волны $\lambda = 632.8$ нм) и парой потока фотодиода, управляемой принципом pseudo-cross-correlation mode. Все измерения проводились при угле 90°.

2.4. Метод измерения электрокинетического дзета-потенциала. Дзета-потенциал эмульсий, а также полимеризованных микро- и нанокapsул, измеряли прибором Malvern Zetasizer NanoZ apparatus в Институте Макс-Планка Коллоидов и Поверхностей, Потсдам, Германия. В приборе используется комбинация laser Doppler velocimetry и фазовый анализ светорассеяния в методике, называемой M3-PALS. Перед измерением прибор тестируется стандартом Malvern Zeta Potential Transfer Standard со значением потенциала – 42 мВ либо – 68 мВ.

Экспериментальная часть

Подбор гидрофобного агента для получения оптимальной морфологии структуры.

Был проведен выбор активного агента в зависимости от длины цепи радикала, а также химической природы вещества. Для этого было взято по несколько веществ для каждой группы, названия которых приведены ниже. Во всех случаях концентрация активного агента в масляной фазе составляло 9%.

В зависимости от длины цепи радикала

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| А) октадецил триметоксисилан; | В) додецил триметоксисилан; |
| Б) гексадецил триметоксисилан; | Г) октил триметоксисилан; |
| | Д) этил триметоксисилан. |

В зависимости от химической природы активного агента

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| А) октадекан; | Г) октадецил трихлоросилан; |
| Б) фенил триметоксисилан; | Д) олеиновая кислота; |
| В) диэтоксиметил октадецилсилан; | Е) стеариновая кислота. |

Влияние природы углеводородного радикала алкоксисиланов

На первой стадии получения эмульсий, была проведена визуальная оценка качества полученных образцов во время и после эмульгирования.

Таким образом, **из первой группы** образцов, которые были исследованы для изучения зависимости от длины цепи радикала, все образцы, показали образование однородных стабильных эмульсий белого цвета, не содержащих осадка или пленки (рисунки 1–5). Однако, в случае этилтри-метоксисилана после процесса полимеризации, фотографии СЭМ не показали образования таких капсул, как с остальными образцами, а только небольшого количества капсул, размером около 1 мкм.

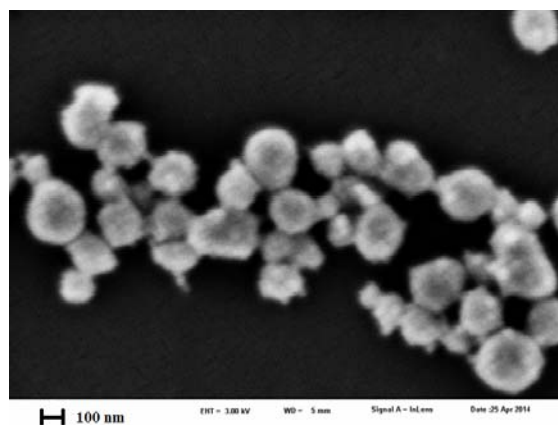
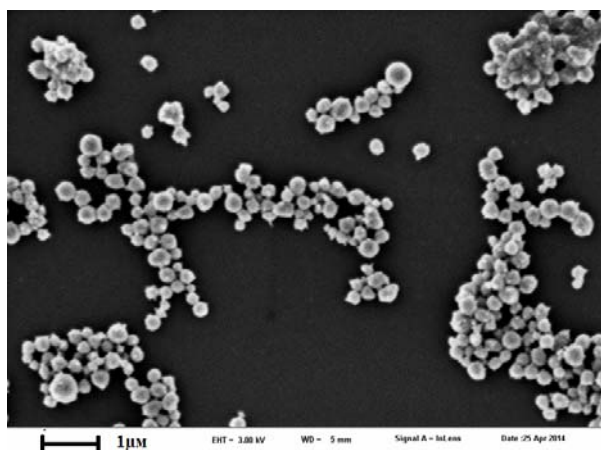


Рисунок 1 – Капсулы ТПМ и октадецил триметоксисилана 9% после полимеризации

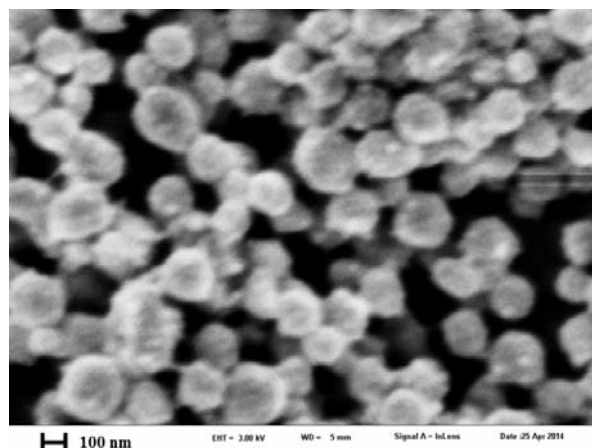
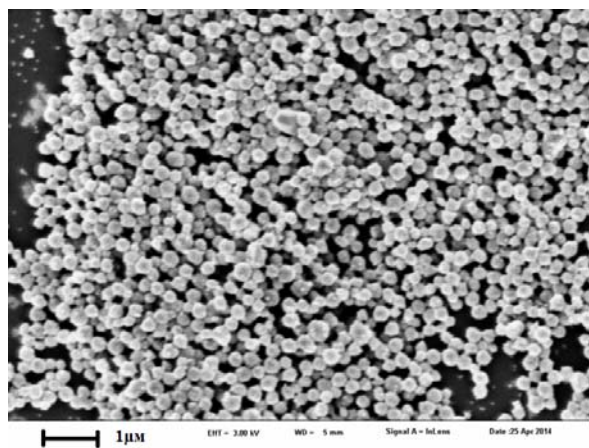


Рисунок 2 – Капсулы ТПМ и гексадецил триметоксисилана 9% после полимеризации

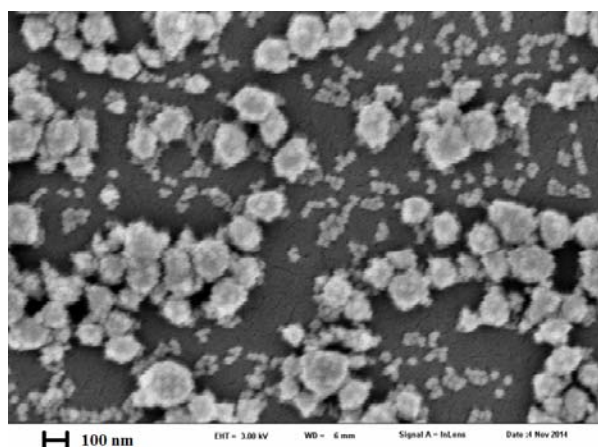
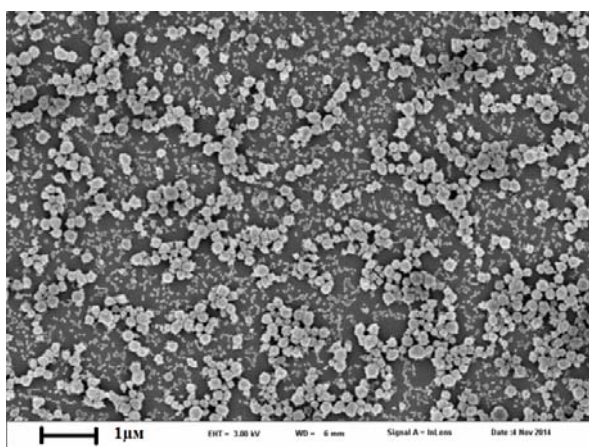


Рисунок 3 – Капсулы ТПМ и додецил триметоксисилана 9%, после полимеризации

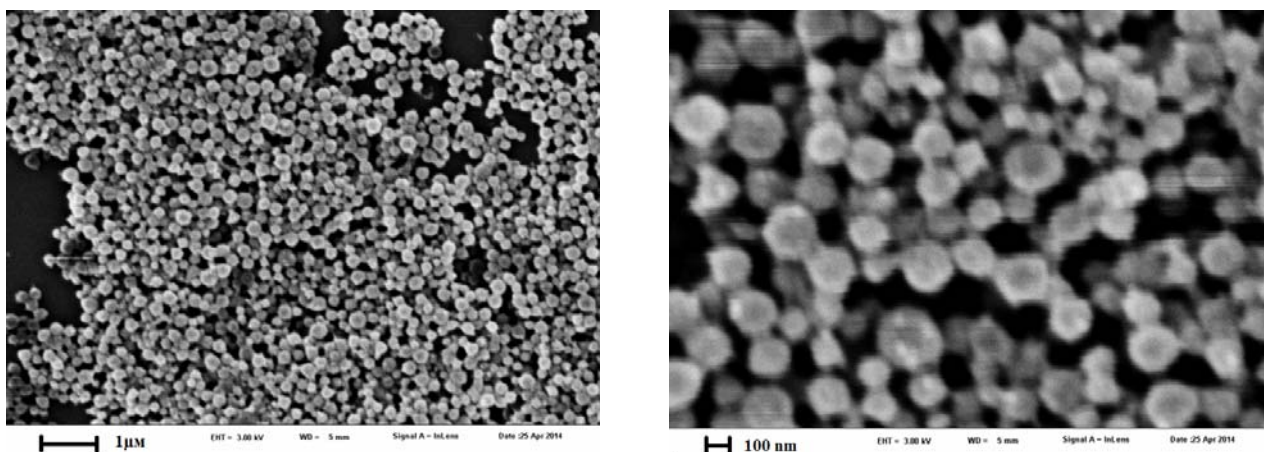


Рисунок 4 – Капсулы ТПМ и октил триметоксисилана 9%, после полимеризации

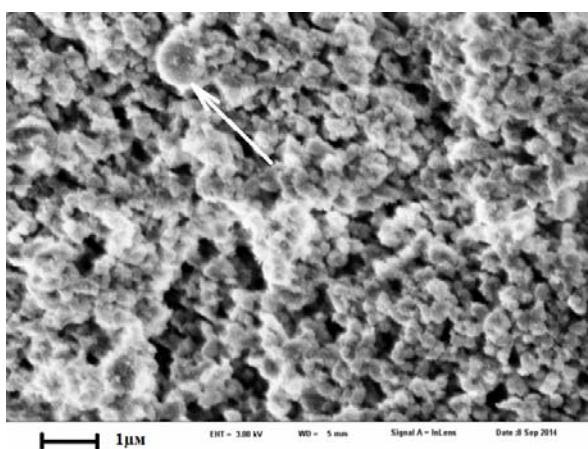


Рисунок 5 – Капсулы ТПМ и этил триметоксисилана 9%, после полимеризации

Данные лазерной корреляционной спектроскопии показали, что средний размер капсул после эмульгирования (не включая капсулы, содержащие ЭТМС) равен 100–120 нм, а после полимеризации 200 нм.

Влияние химической природы гидрофобных агентов. В случае **второй группы** образцов, исследованных для изучения зависимости от природы вещества, образцы диэтоксиметилоктадецилсилана (рисунок 6а) и фенил триметоксисилана (рисунок 6б) спонтанным эмульгированием образовали устойчивые эмульсии.

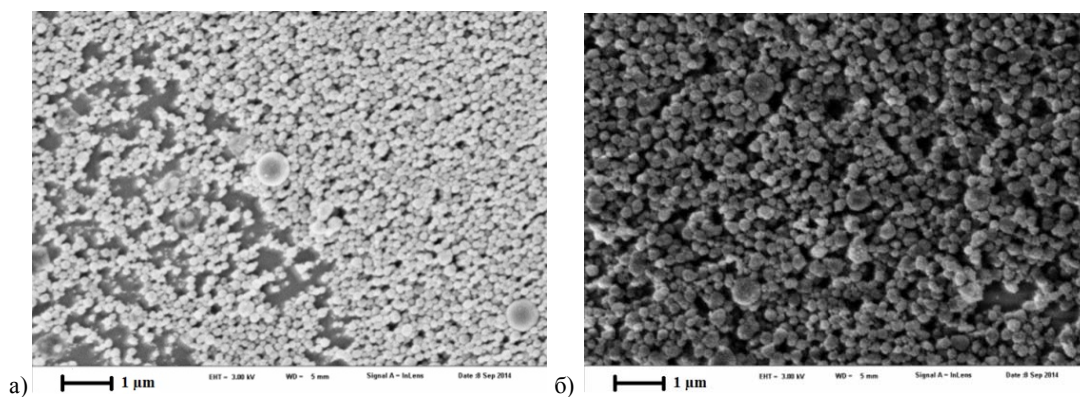


Рисунок 6 – Капсулы ТПМ и диэтоксиметилоктадецилсилан 9% (а) и фенилтриметоксисилана 9% (б) после полимеризации

Образец, содержащий *октадецил трихлоросилан* сразу образовал белый осадок, вероятно ввиду быстрого гидролиза и поликонденсации в водной суспензии диоксида кремния с $\text{pH}=9,1$ (рисунок 7).

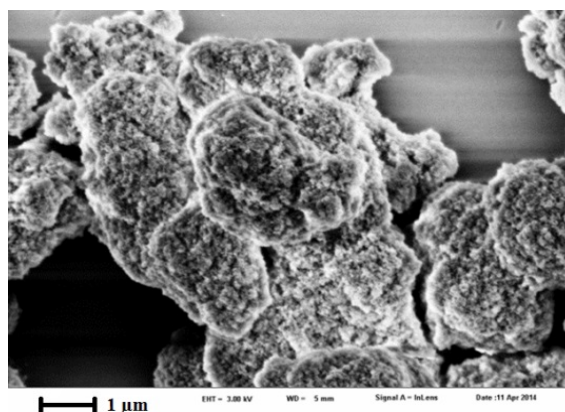


Рисунок 7 – Смесь ТПМ и октадецил трихлоросилана 9% после полимеризации

Через 48 часов спонтанного эмульгирования на поверхности образца, содержащий *октадекан*, была обнаружена плотная маслоподобная белесая пленка, эмульсия белая. После полимеризации произошло расслоение. Образовалась белая пленка на поверхности. Результаты СЭМ (рисунок 8) показали, что введение октадекана в масляную фазу не привело к спонтанному образованию эмульсии.

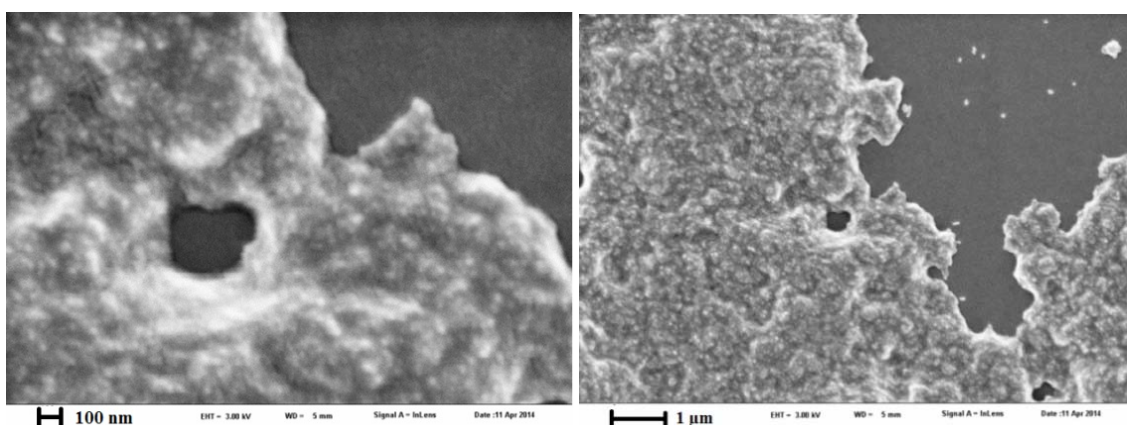


Рисунок 8 – Смесь ТПМ и октадекана 9% в суспензии диоксида кремния после полимеризации

В связи с тем, что смесь ТПМ с *олеиновой кислотой* так же не образовала эмульсии спонтанным эмульгированием, для ее приготовления прибегли к принудительному эмульгированию встряхиванием [9].

Понижали pH водной дисперсии диоксида кремния LudoxAS-40 до 5, при разных процентных содержаниях олеиновой кислоты в масляной фазе (9%, 20%, 30%). Смесь ТПМ и олеиновой кислоты вливали в воду и подвергали встряхиванию в течение трех минут, коллоидную дисперсию диоксида кремния LudoxAS-40 так же подвергали встряхиванию в течение 30 с. После этого смешивали смесь олеиновой кислоты и ТПМ с водной дисперсией диоксида кремния, подвергли встряхиванию в течение 3 минут в режиме пульсации (2с – 1с.).

В процессе принудительного эмульгирования образовалась белая однородная эмульсия. Эмульсия, содержащая 30% олеиновой кислоты в масляной фазе, наиболее насыщена и белая, по сравнению с 20%-ной. Более прозрачной оказалась эмульсия с 9% олеиновой кислоты. Во время полимеризации все эмульсии олеиновой кислоты образовали белый осадок. Фотографии СЭМ (рисунки 9, 10) показывают, что капсулы неоднородны и становятся крупнее и менее сферическими при повышении концентрации активного агента.

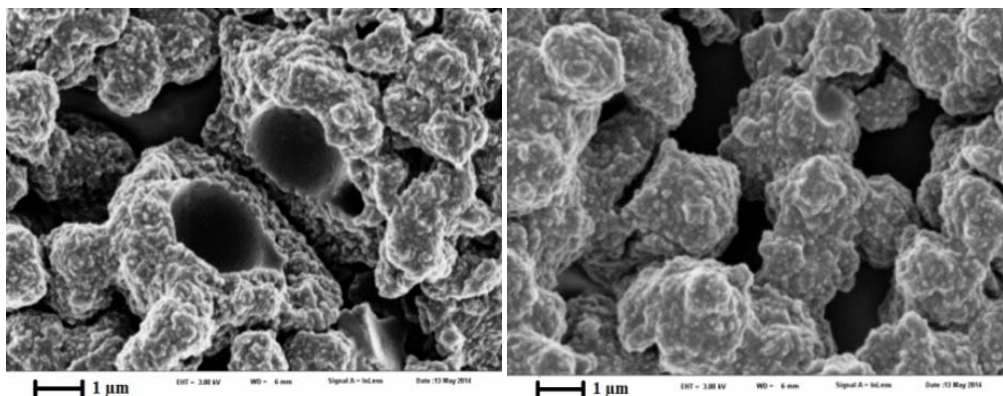


Рисунок 9 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислоты 9% после полимеризации

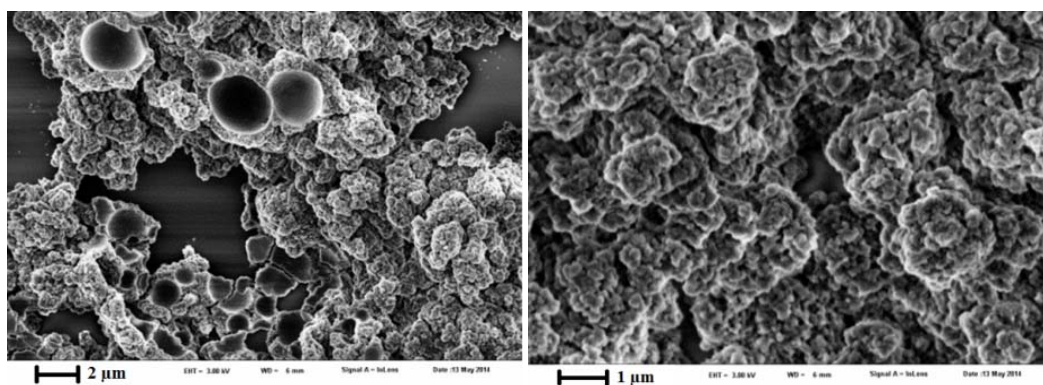


Рисунок 10 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислоты 20% после полимеризации

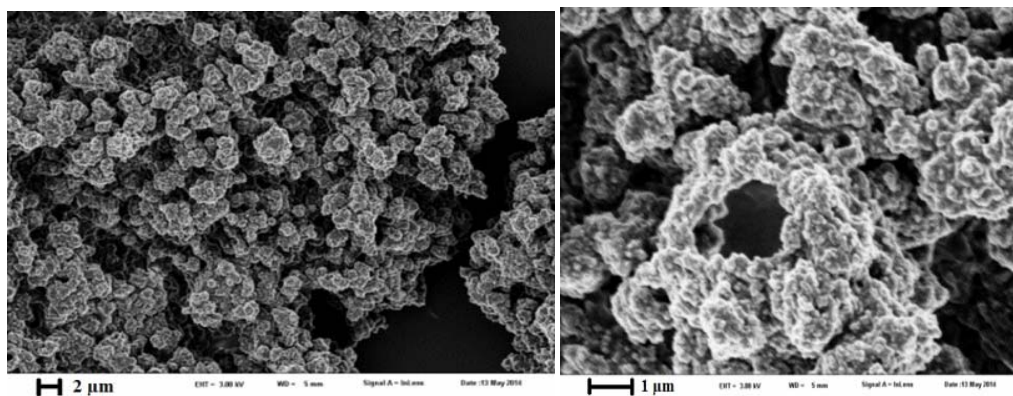


Рисунок 11 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислоты 30% после полимеризации

Для получения эмульсии стеариновой кислоты и ТПМ перед эмульгированием все компоненты раздельно нагревались в глицериновой бане до температуры плавления стеариновой кислоты (70°C). После доведения до определенной температуры, стеариновую кислоту смешивали с ТПМ. Одновременно нагревали водную дисперсию диоксида кремния до такой же температуры, что и стеариновую и ТПМ. После смешивания масляной фазы до однородного состояния, ее вводили в заранее нагретую до такой же температуры водную дисперсию диоксида кремния. При более низких температурах (50–55°C), хоть смесь стеариновой кислоты и ТПМ и становилась прозрачной и жидкой, раствор заметно белеет, а позднее кислота застывала, густела и препятствовала процессу образования эмульсии. При нагревании системы до 60°C за 24 часа не происходило практически никаких изменений, кроме того, что раствор немного белел. При повышении температуры нагрева до 70°C никакого эмульгирования не происходило, раствор оставался неоднородным. Варьирование концентрации стеариновой кислоты в масляной фазе от 9% до 30% так же не привело к образованию эмульсии. Раствор так же образовал неоднородную смесь.

Результаты измерения массы и дзета-потенциала успешно полученных капсул приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Размеры и дзета-потенциалы частиц эмульсий до полимеризации

| Активный агент | Диаметр капсулы, нм | Дзета-потенциал, мВ |
|----------------|---------------------|---------------------|
| ОДТМС | 121,5 | -23,6 |
| ГДТМС | 122,3 | -24,1 |
| ДДТМС | 112 | -22 |
| ОТМС | 126,4 | -22,9 |
| ДЭМОДС | 103 | -23,8 |
| ФТМС | 125 | -22,5 |

Таблица 3 – размеры и дзета-потенциалы полученных капсул после полимеризации

| Активный агент | Диаметр капсулы, нм | Дзета-потенциал, мВ |
|----------------|---------------------|---------------------|
| ОДТМС | 207,7 | -56,6 |
| ГДТМС | 206,3 | -59,9 |
| ДДТМС | 182,8 | -49,6 |
| ОТМС | 198,9 | -53,5 |
| ДЭМОДС | 164 | -57,6 |
| ФТМС | 232,5 | -52,9 |

Опять, как и в случае с чистым ТПМ, заметно, что после полимеризации размер частиц увеличивается почти в два раза, что связано с «набуханием» капсул во время полимеризации, а дзета-потенциал изменяется до значений $-50 \div -60$ мВ, что говорит об их высокой стабильности благодаря электростатическим силам.

Влияние кислотности водной дисперсии диоксида кремния. Для изучения влияния pH среды на процесс эмульгирования, изменяли pH среды водной дисперсии диоксида кремния LudoxAS-40, снижая его с 9,1 до 3,0, 1н раствором соляной кислоты.

При pH 4 при сохранении всех условий процесса подвергания ультразвуку, эмульгировали смесь ТПМ и олеиновой кислоты с массовым содержанием олеиновой кислоты в масляной фазе 9%. Во время полимеризации в образце образовался белый осадок, однако фотографии СЭМ (рисунки 12) показали образование некоторого количества капсул.

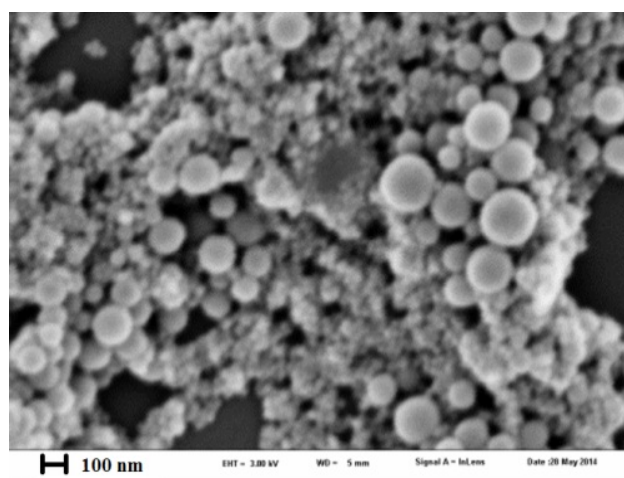


Рисунок 12 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислоты 9%, полученная при pH 4 принудительным эмульгированием встряхиванием

При эмульгировании олеиновой кислоты встряхиванием также снижали рН водной дисперсии до 4,5 и 3.

При рН 4,5 на стенках колбы была заметна толстая пленка масла. При рН 3 размер пленки был незначительным (рисунок 13). Через сутки эмульсии седиментировали.

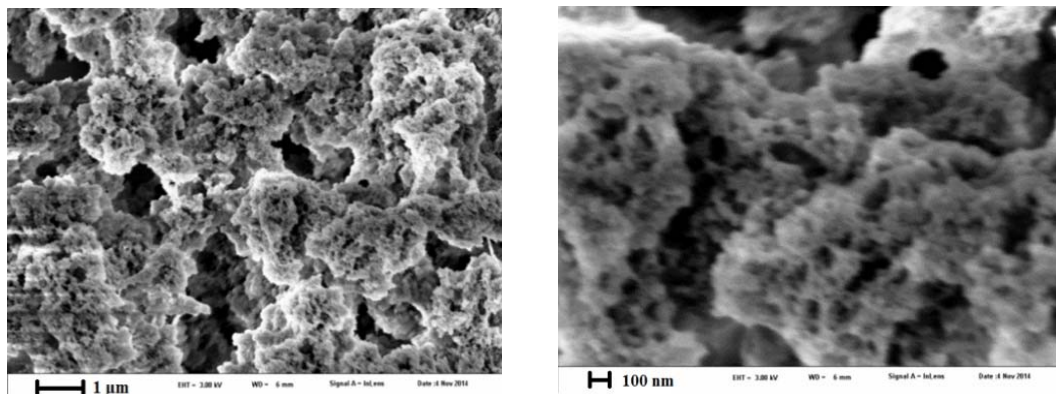


Рисунок 13 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислоты 20%, полученная при рН3

При том же рН пытались уменьшать количество диоксида кремния и, таким образом, соотношение $m(\text{TPM})/m(\text{SiO}_2) = 4,94$ или $m(\text{SiO}_2)/V(\text{TPM}) = 0,2$.

Результаты изменения количества диоксида кремния в системе показаны на следующем рисунке 14.

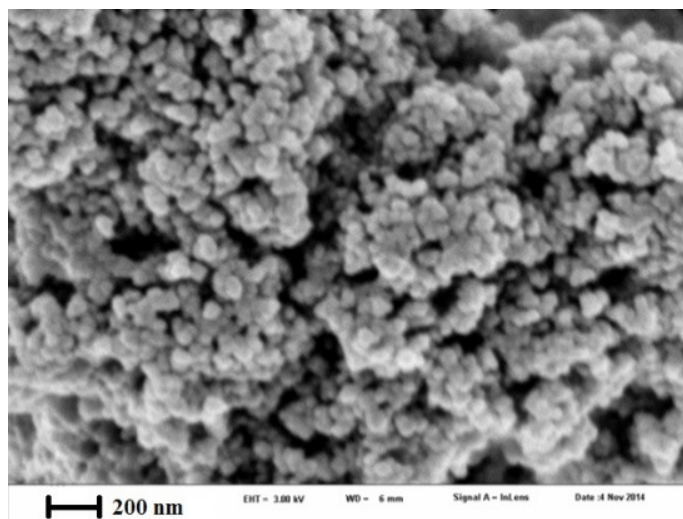


Рисунок 14 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислота 20% после полимеризации, соотношение $m(\text{TPM})/m(\text{SiO}_2) = 4,94$ или $m(\text{SiO}_2)/V(\text{TPM}) = 0,2$

Для дальнейшего изучения выбрали водную дисперсию катионно-модифицированного диоксида кремния с рН 4,5 (LudoxCL), с массовым содержанием 30%. Использование LudoxCL для эмульгирования ТПМ привело к образованию неоднородной эмульсии, что подтверждают фотографии СЭМ (рисунок 15), на которых можно увидеть отдельные капсулы размерами около 2 мкм на стыках и разломах.

Подвергли олеиновую кислоту 20% эмульгированию с использованием LudoxCL и встряхивания (рисунок 16).

Из рисунка 16 видно, что благодаря использованию LudoxCL и встряхиванию образовались капсулы, со средним размером 2 мкм. Однако, они окружены большим количеством сросшихся между собой исходных частиц диоксида кремния.

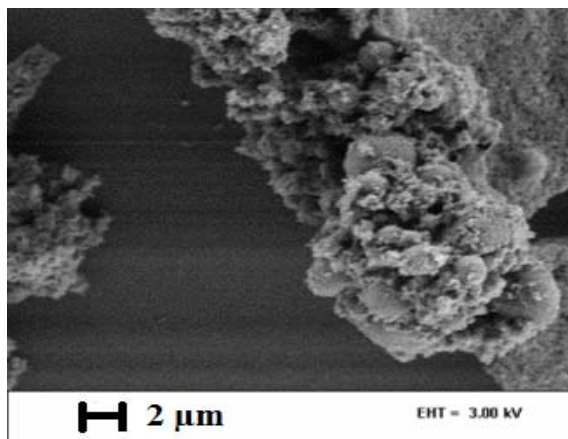


Рисунок 15 – Эмульсия ТПМ, стабилизированная LudoxCL в течение 24 часов, полимеризованная (масштаб 2 мкм)

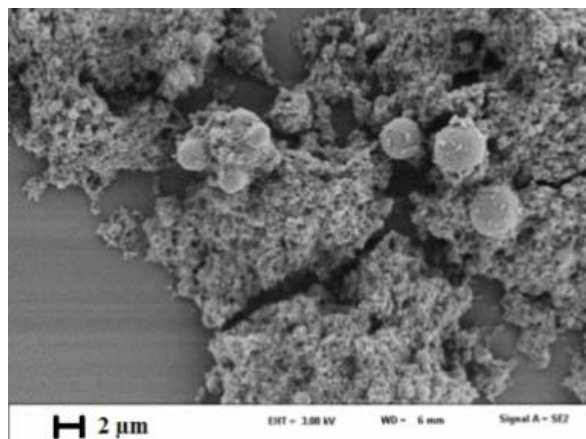


Рисунок 16 – Эмульсия ТПМ и олеиновой кислоты, полученная с использованием LudoxCL

В дальнейшем, на основе полученных результатов, для инкапсулирования были выбраны активные агенты, образовавшие монодисперсные эмульсии, с четко выраженной структурой ядро/оболочка. Таким образом, для дальнейших исследований процесса инкапсулирования были отобраны октилтриметоксисилан, гексадецилтриметоксисилан, октадецил-триметоксисилан, додецилтриметоксисилан, диэтоксиметилоктадецилсилан, фенилтриметоксисилан.

Заключение. Разработан научно-обоснованный подход, позволяющий осуществить инкапсулирование активных агентов в микро- и нанокapsулы, основанная на систематическом исследовании особенностей формирования межфазных слоев, образования эмульсий Пикеринга, процесса полимеризации капель эмульсий Пикеринга и их структурных, морфологических и коллоидно-химических параметров в системах 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат/ антифрикционный агент/ вода/ суспензия наночастиц диоксида кремния с привлечением современных физико-химических методов (ДСР, ТЭМ, СЭМ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H. Autonomic healing of polymer composites // *Nature*. – 2001. – Vol. 409. – P. 794-797.
- [2] Hager M.D., Greil P., Leyens C., Van der Zwaag S., Schubert U.S. Self-Healing Materials // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 5424-5430.
- [3] Zhao Y., Fickert J., Landfester K., Crespy D. Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules // *Small*. – 2012. – Vol. 8. – P. 2954-2958.
- [4] Williams H.R., Trask R.S., Bond I.P. Self-healing composite sandwich structures // *Smart Mat.Struc.* – 2007. – N 16(4). – P. 1198-1207.
- [5] Reyer R., Melchioris M., Stingl T., Bayer Material Science AG, Germany, Modern waterborne coatings: environment-friendly, efficiently and with high-performance. Sustainability from megatrend to business // *Advances in Coatings Technology Conference proceedings*. – 2012. – N 9. – P. 345-354.
- [6] Dahlbäck B., Blanck H., Nyden M. The challenge to find new sustainable antifouling approaches for shipping // *Coastal Marine Science*. – 2010. – Vol. 34, N 1. – P. 212-215.
- [7] Haslbeck E. Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper Long-life Antifouling Coatings // *ESTCP Project WP-0306 Final Report*. – 2007. – N 1. – P. 43.
- [8] Sacanna S., Kegel W.K., Philipse A.P. Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 10486-10492.
- [9] Sadeghpour A., Pirolt F., Glatter O. Submicrometer-Sized Pickering Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles with Adsorbed Oleic Acid // *Langmuir*. – 2013. – N 29. – P. 6004-6012.

REFERENCES

- [1] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H. Autonomic healing of polymer composites // *Nature*. 2001. Vol. 409. P. 794-797.
- [2] Hager M.D., Greil P., Leyens C., Van der Zwaag S., Schubert U.S. Self-Healing Materials // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 5424-5430.
- [3] Zhao Y., Fickert J., Landfester K., Crespy D. Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules // *Small*. 2012. Vol. 8. P. 2954-2958.

- [4] Williams H.R., Trask R.S., Bond I.P. Self-healing composite sandwich structures // *Smart Mat.Struc.* 2007. N 16(4). P. 1198-1207.
- [5] Reyer R., Melchior M., Stingl T., Bayer Material Science AG, Germany, Modern waterborne coatings: environment-friendly, efficiently and with high-performance. Sustainability from megatrend to business // *Advances in Coatings Technology Conference proceedings*. 2012. N 9. P. 345-354.
- [6] Dahlbäck B., Blanck H., Nyden M. The challenge to find new sustainable antifouling approaches for shipping // *Coastal Marine Science*. 2010. Vol. 34, N 1. P. 212-215.
- [7] Haslbeck E. Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper Long-life Antifouling Coatings // *ESTCP Project WP-0306 Final Report*. 2007. N 1. P.43.
- [8] Sacanna S., Kegel W.K., Philipse A.P. Spontaneous oil-in-water emulsification induced by charge-stabilized dispersions of various inorganic colloids // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. P. 10486-10492.
- [9] Sadeghpour A., Pirolt F., Glatter O. Submicrometer-Sized Pickering Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles with Adsorbed Oleic Acid // *Langmuir*. 2013. N 29. P. 6004-6012.

С. Б. Айдарова¹, А. Б. Тлеуова¹, Д. О. Григорьев², Р. Миллер²

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан,

²Макс Планк институты, Германия, Потсдам/Гольм

**ГИДРОФОБТЫ АГЕНТТЕРДІ 3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ
МЕТАКРИЛАТ/ АНТИФРИКЦИОНДЫ АГЕНТ/ СУ/ КРЕМНИЙ ДИОКСИДІ
НАНОБӨЛШЕКТЕРДІҢ СУСПЕНЗИЯСЫ СИСТЕМАЛАРЫНДА
МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКАПСУЛАЛАРДЫ АЛУ ҮШІН ТАҢДАУ**

Аннотация. Жұмыста 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат/ антифрикционды агент/ су/ кремний диоксиді нанобөлшектердің суспензиясы системаларында антифрикциялық әрекеті бар функционалды өзімен өзі қалпына келетін жабындыларды жасау үшін Пикеринг эмульсиялардың негізінде активті гидрофобты агенті бар микро- және нанокапсулаларды дизайн мен қалыптастыруының әзірлеудің ғылыми негіздерінің нәтижелері көрсетілген. Құрылымның оптималдық морфологиясын алу үшін гидрофобты агенттің таңдалуы жасалынды. Активті агенттің радикал тізбегінің, оның химиялық табиғатының және су фазасының қышқылдығының синтезделген эмульсиялардың негізгі сипаттамаларына әсері зерттелген. Активті ингредиенттерді капсулдау үшін кенеттен эмульгирлеу әдісі, сканирлеу және трансмиссионды электронды микроскопия әдісі (ZeissEM912 Omega), микро- и нанокапсулалардың өлшемдерін анықтау үшін лазерлік корреляциялық спектроскопия әдісі (ALV-7004 Multiple tau digital correlator), электрокинетикалық дзета-потенциалын анықтау үшін әдісі (Malvern Zetasizer NanoZ apparatus) осы зерттеуде қолданылды. Синтезделген бөлшектердің дзета-потенциалы $-50 \div 60$ мВ мәнге ие болып, электростатикалық күштер себебімен эмульсияның жоғары тұрақтылығын көрсетті. Осылайша, зерттеу нәтижесінде синтезделген эмульсияның және капсулалардың оптималды сипаттамаларды көрсеткен капсулдау процессінде қолданған активті агенттер келешек зерттеуге таңдалды.

Түйін сөздер: Пикеринг эмульсиясы, наноэмульсиялар, микроинкапсуляциялау, эмульгирлеу, нанокапсулалар

**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

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

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

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

Подписано в печать 11.10.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
17,9 п.л. Тираж 2000. Заказ 5.