

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

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 309 (2016), 201 – 208

S. Aidarova¹, A. Tleuova¹, A. Issayeva¹, A. Sharipova¹, D. Grigoriev², R. Miller²

1-Kazakh National Research Technical University after K. Satpayev

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

*E-mail: zvezda.s.a@gmail.com, isa-asem@mail.ru**APPLICATION OF THE PICKERING EMULSION
FOR ENCAPSULATION OF HYDROPHOBIC AGENTS**

Abstract. Pickering emulsions represent the dispersions stabilized by the solid particles, fixed at the oil-water interface instead of conventional emulsifiers. Pickering emulsions are many medicinal and cosmetic medicines, insecticides, food emulsions, road (bituminous) emulsions. Besides, the emulsions stabilized by solid particles spontaneously formed during oil extraction and transportation, as well as wastewater treatment. Great interest to Pickering's emulsions for the last decades is shown in connection with the prospects of environmentally friendly and economic production of hybrid polymeric particles and nanocomposites with supramolecular colloidal structure. Emulsion or suspension polymerization in Pickering emulsions allows to receive *insitu* the strengthened nanostructured polymeric composites, unusual latex and microcapsules with unique properties.

In this work it is considered application of Pickering emulsions for capsulation of the active acting agents, methods of microencapsulation, micro- and nanoparticles at interfaces and their role in the Pickering emulsions.

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

УДК 541.64:678.744

**¹С.Б. Айдарова*, ¹А.Б.Тлеуова, ¹А.Б. Исаева,
¹А.А. Шарипова, ²Д.О.Григорьев, ²Р. Миллер**¹Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы;²Институт им. Макса Планк, Германия, Потсдам/Гольм**ПРИМЕНЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА
ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ ГИДРОФОБНЫХ АГЕНТОВ**

Аннотация. Эмульсии Пикеринга представляют собой дисперсии, стабилизированные твердыми частицами, закрепленными на границе масло–вода, вместо обычных эмульгаторов. Эмульсиями Пикеринга являются многие лекарственные и косметические препараты, инсектициды, пищевые эмульсии, дорожные (битумные) эмульсии. Кроме того, эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, самопроизвольно образуются в процессе добычи и транспортировки нефти, а также при очистке сточных вод. Большой интерес к эмульсиям Пикеринга за последние десятилетия проявляется в связи перспективами экологически чистого и экономичного производства гибридных полимерных частиц инанокмпозитов с супрамолекулярной коллоидной структурой. Эмульсионная или суспензионная полимеризация в эмульсиях Пикеринга позволяет получать *insitu* – усиленные наноструктурированные полимерные композиты, необычные латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами.

В настоящей работе рассматривается применение эмульсий Пикеринга для капсулирования активных действующих агентов, методы микрокапсулирования, микро- и наночастицы на границах раздела фаз и их роль в эмульсиях Пикеринга.

Ключевые слова. Пикеринг эмульсии, наноэмульсии, микроинкапсулирование, эмульгирование, субмикрокапсулы, нанокапсулы.

Введение

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 [1-3].

На рисунке 1 представлена схема капель эмульсии, стабилизированной твердыми частицами (а) и эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ (б)

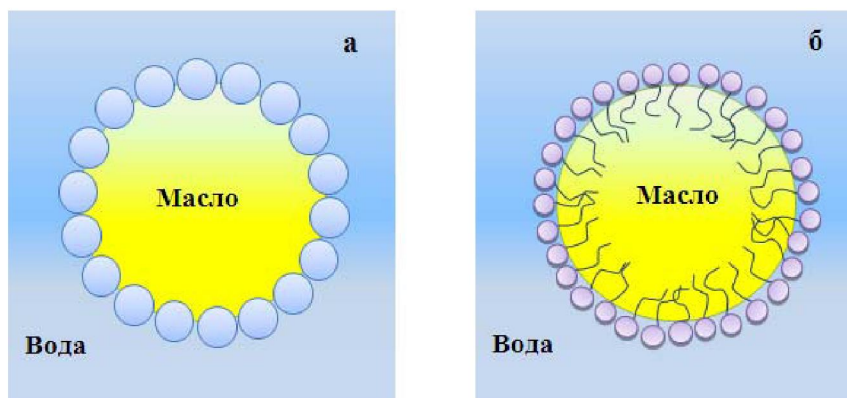


Рисунок 1 – Схемы эмульсии Пикеринга, (а) стабилизированной твердыми частицами и эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ (б)

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

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 нанокompозитов 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 [4].

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 [5].

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 процессесинтеза 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) [5].

Микрокапсулирование даже очень близких по свойствам веществ в одних и тех же условиях может протекать по-разному. Факторами, влияющими на метод микрокапсулирования, являются следующие факторы. Во-первых, назначение продукта, определяющее условия, в которых используется капсулируемое вещество и проявляются его свойства, от этого зависит выбор пленкообразующего материала и среды для микрокапсулирования. Во-вторых, устойчивость и

растворимость капсулируемого вещества в условиях микрокапсулирования. Стоимость процесса также существенно влияет на целесообразность применения данного метода. С этой точки зрения более приемлемыми являются методы, состоящие из наименьшего числа стадий и осуществляемые как непрерывный процесс. Важными факторами также являются также размер микрокапсул, содержание в них капсулируемого вещества и эффективность микрокапсулирования. Так, жидкофазные методы позволяют получать микрокапсулы достаточно однородные по размерам, с большим содержанием основного вещества и меньших размеров.

Современные методы получения микрокапсул можно разделить на две группы: химические и физические, последний можно разделить на физико-химические и физико-механические методы [6].

Физико-химический метод, основанный на выделении новой фазы при использовании дисперсных систем с жидкой средой является метод коацервации. Метод коацервации проводят либо в водной, либо в органической среде. Коацервация в водной среде может проводиться только для капсулирования веществ, нерастворимых в воде (гидрофобные жидкие или твердые вещества). С другой стороны, коацервация в органической фазе позволяет инкапсулировать воднорастворимые материалы, но требуется использование органических растворителей. Метод коацервации бывает простым и сложным. Простая коацервация предполагает использование одного полимера, например, желатин или этилцеллюлоза, в водной или органической среде соответственно. Сложная коацервация включает использование двух противоположно заряженных полимерных материалов, таких как желатин и акации, которые растворимы в водной среде. В обоих случаях, коацервация вызвана постепенной десольватацией полностью сольватированными молекулами полимера. При микрокапсулировании коацервацией готовится водный раствор полимера (1-10%) при 40-50°C, в котором также диспергирован гидрофобное вещество ядра микрокапсулы. Для придания определенных свойств можно добавить подходящий стабилизатор. Постепенно вводится коацервирующий агент, который приводит к образованию частично десольватированных молекул полимера, и далее к их осаждению на поверхности частиц ядра. Далее смесь охлаждают до 5-20°C, с сопровождением добавления сшивающего агента для упрочнения оболочки, образующийся вокруг ядра частицы.

Таким образом, процесс коацервации состоит из трех стадий, которые проводятся при постоянном перемешивании. Первая стадия заключается в образовании эмульсии масло-вода (дисперсия масла в водном растворе, содержащем поверхностно-активный гидроколлоид), вторая стадия включает образование покрытия (осаждение полимера на капсулируемом веществе), последняя стадия заключается в стабилизации оболочки (упрочнение оболочки, используя термическую, сшивание или методы десольватации для образования устойчивых микрокапсул). Образование коацерватной оболочки вызвано разницей поверхностного натяжения между коацерватом, водой и гидрофобным материалом [7-9].

Физико-механическим методом микрокапсулирования в водной среде является высушивание распылением. Капсулируют гидрофобные вещества в водных растворах гидрофильных пленкообразующих материалов. Это одностадийный метод, основанный на высушивании капсулирующего материала при распылении. Концентрацию пленкообразующего материала в растворе подбирают так, чтобы при охлаждении в нем происходило гелеобразование. Раствор пленкообразующего материала смешивают с капсулируемым веществом, образуя эмульсию. После этого эмульсию подают в распыляющую насадку, в которую подается инертный газ или сжатый воздух.

Главным недостатком метода является необходимость нагревания продукта, что не позволяет микрокапсулировать легколетучие неполярные жидкости и накладывает ограничения на случаи микрокапсулирования термостабильных веществ, оборудование достаточно громоздкое и дорогое, более того, образуется тонкодисперсная пыль микрокапсул, которая требует дальнейшей обработки, как агломерация; общий термический КПД низок (использует большие объемы нагретого воздуха проходящий через камеру без контакта частиц, таким образом, не способствует непосредственно сушке). С другой стороны, использование техники сушки распылением для микрокапсуляции ограничено числом доступных подставных материалов с хорошей растворимостью в воде [10-11].

В описанных выше методах используют водорастворимые полимеры в качестве материалов оболочки микрокапсул, такими методами капсулируют вещества, не смешивающиеся с водой.

К методу микрокапсулирования в среде неполярной жидкости и с использованием растворов полимеров в органическом растворителе относится метод упаривания/выделения легколетучего растворителя. Капсулируемое вещество диспергируют в растворе полимера в летучем органическом растворителе. Со временем капли твердеют с образованием полимерных микрокапсул. Процесс твердения достигается путем удаления растворителя из капель полимера либо упариванием растворителя (нагревом или уменьшением давления), либо выделением растворителя (с помощью третьей жидкости, которая осаждает полимер, но смешиваема с водой и растворителем). Извлечение растворителя приводит к образованию микрокапсул с высокой степенью пористости, чем при их получении путем упаривания растворителя.

К химическим методам получения микрокапсул относится микрокапсулирование поликонденсацией. Этот метод является одним из наиболее универсальных и регулируемых химических методов. Это относится, в первую очередь, к поликонденсации на границе раздела фаз с образованием полиамидных и полиэфирных оболочек, которая протекает с большой скоростью, в мягких условиях и в системах любого типа – в прямых и обратных эмульсиях и в дисперсионных системах с твердыми веществами. Этот метод заключается в поликонденсации (конденсационная полимеризация) двух взаимодополняющих мономеров на границе раздела фаз двухфазной системы. Для приготовления микрокапсул осторожно смешивают две фазы при определенных условиях до образования мелких капель одной из фаз (дисперсной фазы). Материал, который должен быть инкапсулирован должен находиться (диспергирован или растворен) в каплях. Также необходимо использовать небольшое количество стабилизатора для предотвращения коалесценции капель или коагуляции частиц во время процесса поликонденсации и образования капсул [12].

Микрокапсулирование полимеризацией происходит при образовании полимера в системе, содержащей полимеризующиеся мономеры в виде раствора в одной или обеих жидких фазах или в газовой фазе, и отложении полимера на границе раздела с фазой капсулируемого вещества в результате нерастворимости полимера в системе или в результате полимеризации непосредственно на поверхности капсулируемого вещества.

Для иницирования полимеризации используют катализатор или инициатор, а также другие добавки, ускоряющие или снижающие температуру полимеризации.

В соответствии с этим методом мономер вводится по каплям в перемешивающуюся водную полимеризационную среду, содержащий материал, который должен быть инкапсулирован и подходящий эмульгатор. Полимеризация начинается и изначально образует молекулы полимера, осаждающиеся в водной среде, образуя первичные ядра. По мере протекания процесса, ядра растут постепенно и, одновременно захватывая материал ядра, до образования конечных микрокапсул.

Как правило, липофильные материалы (нерастворимый или малорастворимый в воде) наиболее подходят для инкапсуляции этим методом [13].

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 [1]. Также отмечается устойчивость эмульсий Пикеринга к изменению pH среды, состава масляной фазы и введению добавок электролитов [14]. При флокуляции частиц может возникать дополнительный стабилизирующий эффект, связанный с образованием трехмерной гелевой структуры в объеме эмульсии.

Обычно использование ПАВ или других стабилизаторов с низким молекулярным весом 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 [15].

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

частицами [16].

Стабилизация эмульсий смешанными системами полиэлектролит / ПАВ является ярким примером для применения в современных технологиях. Образование комплексов между полимерами и поверхностно-активными веществами, зависит от типа поверхностно-активного вещества (ионных, неионных) и от соотношения смешивания.

Поверхностная активность (гидрофильно-липофильный баланс) полученных комплексов является важной величиной для его эффективности в стабилизации эмульсии. Межфазные адсорбционные свойства, наблюдаемые на поверхности жидкость / масло более или менее эквивалентные тем, которые наблюдаются на поверхности водный раствор / воздух, тем не менее, соответствующие параметры межфазного растяжения и реологии сдвига отличаются весьма существенно.

Межфазные свойства напрямую связаны с объемными свойствами, которые поддерживают картину для образования комплексов смесей полиэлектролит / ПАВ, которое является результатом электростатических и гидрофобных взаимодействий. Для ПАВ с длинной алкильной цепью межфазное поведение сильно зависит от гидрофобных взаимодействий, в то время как образование комплексов с короткой цепью поверхностно-активных веществ в основном определяется электростатическими взаимодействиями [17].

В работе [18] были исследованы 3- (триметоксисилл) пропилметакрилат (ТПМ) с ПАВ, он гидролизуется с помощью алкоксильных групп, присоединенных к кремнию, когда он вступает в контакт с водной фазой и образуют поверхностно-активные 3- (тригидроксисилл) пропилметакрилат (ТПМ) молекулы. Их образование и адсорбции на границе раздела воздух/вода, т.е. уменьшение поверхностного натяжения может быть использован в качестве датчика, чтобы следить за процессом гидролиза, и может помочь объяснить роль этих молекул в процессе образования эмульсии и стабилизации. Кинетика реакции и, следовательно, поверхностного натяжения можно регулировать путем изменения величины рН водной фазы. Кроме того, можно предотвратить авто-колебания с помощью непрерывного осторожного перемешивания водной фазы, которая затем позволяет количественный контроль за скоростью реакции ТПМ / вода.

Эмульсии, стабилизированные смесью гидрофильных частиц диоксида кремния и катионным поверхностно-активным веществом СТАБ, были исследованы Раверой и др. [19]. Адсорбируясь на поверхности частицы, СТАБ становится по своей природе гидрофобным и способствует сегрегации частиц на границе раздела жидкость-жидкость. Исследование показывает, что количество поверхностно-активного вещества, адсорбированного на поверхности раздела фаз частицы, возрастает с увеличением концентрации СТАБ, а также усиливает их гидрофобность. Увеличение концентрации СТАБ далее позволяет адсорбировать частицы на границе раздела жидкость-жидкость и стабилизировать соответствующие эмульсии. Стоит заметить, что при более высоких концентрациях СТАБ формирование подобного твердому слоя происходит на границах жидкость-жидкость, в соответствии с которой также наблюдается переход формы капли эмульсии от сферической до полиморфного. Такие явления, вызванные изгибом вышеуказанного твердого слоя во время образования эмульсии, были исследованы глубже в работе [20], где диаграмма состояний для формы капель эмульсии определена на основе концентрации частиц и поверхностно-активных веществ.

Эмульсия, образованная дисперсией частиц сажи в растворах СТАБ и гексана, были изучены Сантини и др. [21]. Было отмечено, что ни СТАБ в отдельности, ни сами частицы не способны стабилизировать устойчивые эмульсии, в то время как объединение частиц и поверхностно-активного вещества позволяет образовать эмульсии, которые стабильны в течение нескольких месяцев. Кроме того, в этом случае стабильность является последствием формирования слоя частиц на границе раздела жидкость-жидкость.

В работе [22] изучены основные межфазные и эмульсионные (на границе гексан/вода) свойства смесей катионного полиэлектролитаполиаллиламин гидрохлорид (РАН) и анионные ПАВ натрия алкил сульфаты разной длины алкильной цепи от C10 до C16 с помощью дзета-потенциал(ζ), динамическим рассеянием света, поверхностного натяжения и растяжения реологических измерений. Установлено, что с увеличением поверхностно-активного вещества

длина алкильной цепи межфазное натяжение смесей с полимером уменьшается, как и ожидалось в то время ζ –potentials изменить заметно при переходе от C12 до C14. На основе гидродинамических радиусов образовавшихся комплексов можно сделать вывод, что для SDS наиболее плотные компактные статистические катушки поликомплексов формируются за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий.

Также существуют исследования об эмульсиях Пикеринга, образованные частицами, диспергированными в водной фазе и поверхностно-активным веществом, растворенного в масляной фазе. В частности, Сантини и др.[23] изучали стабилизирующий эффект комплексов, образованных на межфазной поверхности вода/масло между гидрофильными частицами диоксида кремния и молекулами пальмитиновой кислоты. Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальный состав для получения высокой стабильности достигается при таком соотношении частицы/ПАВ, которые обеспечивают монослой ПАВ, адсорбированного на поверхности частицы. Уайтби и др. [24], исследовали подобные эмульсии, образованные водной дисперсией частиц диоксида кремния и раствора октадециламина в гексане. Наблюдаемая стабильность хорошо коррелирует с особенностями адсорбционных слоев октадециламина, характеризующихся фазовым переходом поверхности от малых до больших агрегатов. Последние связывают частицы диоксида кремния в слой на границе раздела фаз, образуя пространственный барьер противостоящий слиянию капель. Наблюдения также могут быть соотнесены с измеренной дилатационной вязкоупругостью против частоты осцилляции, которые могут быть сгруппированы в различные закономерности в зависимости от концентрации октадециламина.

Закключение. Эмульсии Пикеринга, по сравнению с классическими эмульсиями, стабилизированными ПАВ, обладают более высокой стабильностью 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. Также отмечается устойчивость эмульсий Пикеринга к изменению pH среды, состава масляной фазы и введению добавок электролитов. При флокуляции частиц может возникать дополнительный стабилизирующий эффект, связанный с образованием трехмерной гелевой структуры в объеме эмульсии.

В связи с вышеизложенным, возникает необходимость разработки научно-обоснованного подхода к получению такого рода материалов, которые относятся к наноматериалам, часто содержащих нанодисперсные частицы. Следовательно, это предполагает проведение комплексного и системного исследования физико-химических свойств как составляющих компонентов, так и эмульсий, их коллоидно-химических свойств в объеме и на различных межфазных границах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol.100-102. – P.503-546.
- [2] Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol.7. – P.21-41.
- [3] Binks B.P., Hozorov T.S. *Colloidal particles at liquid interfaces.* CambridgeUniversityPress, 2006. –503 p.
- [4] Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов // *Вестник МИТХТ.– М.: Изд.: Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова,* – 2003. – Т.8, №1.– С.3–14.
- [5] Dubey R., Shami T.C., Bhasker K.U. Rao. Microencapsulation technology and applications // *Defence Science Journal.* – 2009. – Vol.59, №1. – P.82-95.
- [6] Ghosh S.K., *Functional coatings and microencapsulation: a general perspective,* in: Swapan Kumar Ghosh (Ed.) *Functional Coatings.* – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2006. – P. 1–28.
- [7] Pat. WO/2005/105290 WIPO. Encapsulation of oils by coacervation / Lumsdon S.O., Friedmann T.E., Green J.H.-2005.
- [8] Pat. 20090189304 United States. Encapsulation of oils by coacervation / Friedmann T.E., Lumsdon S.O., Green J.H.-2009.
- [9] Pat. Application WO/2011/117738 Wipo. Solid flavor encapsulation by applying complex coacervation and gelation technology / Sengupta T., Fernandez D.A., Kellogg D.S., Mishra M.K., Sweeney W.R. – 2011
- [10] Andrews N. *Advantages.* – Disadvantages of Spray Drying. – 2011.
- [11] De Cicco F., Porta A., Sansone F., Aquino R.P., Del Gaudio P. Nanospray technology for an in situ gelling nanoparticulate powder as a wound dressing // *International Journal of Pharmaceutics.*- 2014.- Vol.473, №1-2.- P. 134-143.

- [12] Liu C.-H., Yu X. Microencapsulation of biobased phase change material by interfacial polycondensation for thermal energy storage applications // *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. – 2013.-№7 (3).- P. 331-335.
- [13] Rahul Kishore Hedao and VikasVithalGite. Renewable resource-based polymeric microencapsulation of natural pesticide and its release study: an alternative green approach // *The Royal Society of Chemistry*. – 2014.-№4.-P. 18637–18644.
- [14] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clause D. Dutschk V. Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions // *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2011. – №382 – P.238–245.
- [15] Schrade, K.Landfester, U.Ziener. Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol.42. – P.6823-6839.
- [16] Vignati E., Piazza R., Lockhart T.P. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19. – P.6650-6656.
- [17] S. Aidarova, A. Sharipova, J. Krägel, R.Miller. Polyelectrolyte/surfactant mixtures in the bulk and at water/oil interfaces// *Adv. Colloid and Interface Sci.* – 2014. – Vol.205. – P.87-93.
- [18] A. Tleuova, S. Aidarova, A. Sharipova, N. Bekturganova, M. Schenderleinb, D. Grigoriev. Using profile analysis tensiometry for monitoring auto-oscillationscaused by the hydrolysis of 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylatewhen contacting water// *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2015)
- [19] Ravera F., Ferrari M., Liggieri L., Loglio G., Santini E., Zanobini A. Liquid–liquid interfacial properties of mixed nanoparticle–surfactant systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. –Vol.323. – P. 99–108.
- [20] Schmitt-Rozières M., Krägel J., Grigoriev D. O., Liggieri L., Miller R., Vincent-Bonnieu S., Antoni M. From Spherical to Polymorphous Dispersed Phase Transition in Water/Oil Emulsions // *Langmuir*. – 2009. – Vol.25. – P. 4266–4270.
- [21] Santini E., Ravera F., Ferrari M., Alfè M., Ciajolo A., Liggieri L. Interfacial properties of carbon particulate-laden liquid interfaces and stability of related foams and emulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol.365. – P.189–198
- [22] A. Sharipova, S. Aidarova, P. Cernoch, R. Miller. Effect of surfactant hydrophobicity on the interfacial properties of polyallylamine hydrochloride/sodium alkylsulphate at water/hexane interface// *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 438 (2013) 141– 147
- [23] Santini E., Guzmán E., Ferrari M., Liggieri L. Emulsions stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water–hexane interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – Vol.460. – P.333–341.
- [24] Whitby C. P., Fornasiero D., Ralston J., Liggieri L., Ravera F. Properties of Fatty Amine–Silica Nanoparticle Interfacial Layers at the Hexane–Water Interface // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol.116. – P.3050–3058.

REFERENCES

- [1] Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol.100-102. – P.503-546.
- [2] Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol.7. – P.21-41.
- [3] Binks B.P., Hozorov T.S. *Colloidal particles at liquid interfaces*. CambridgeUniversityPress, 2006. –503 p.
- [4] Pokid'ko B.V., Botin D.A., Pletnev M.Ju. Jemul'sii Pikeringa i ih primenenie pri poluchenii polimernyh nanostrukturirovannyh materialov // *Vestnik MITHT.– M.: Izd.: Moskovskaja Gosdarstvennajaakademija tonkoj himicheskoj tehnologii im. M.V.Lomonosova*, – 2003. – T.8, №1.– S.3–14.
- [5] Dubey R., Shami T.C., Bhasker K.U. Rao. Microencapsulation technology and applications // *Defence Science Journal*. – 2009. – Vol.59, №1. – P.82-95.
- [6] Ghosh S.K., *Functional coatings and microencapsulation: a general perspective*, in: Swapan Kumar Ghosh (Ed.) *Functional Coatings*. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2006. – P. 1–28.
- [7] Pat. WO/2005/105290 WIPO. Encapsulation of oils by coacervation / Lumsdon S.O., Friedmann T.E., Green J.H.-2005.
- [8] Pat. 20090189304 United States. Encapsulation of oils by coacervation / Friedmann T.E., Lumsdon S.O., Green J.H.-2009.
- [9] Pat. Application WO/2011/117738 Wipo. Solid flavor encapsulation by applying complex coacervation and gelation technology / Sengupta T., Fernandez D.A., Kellogg D.S., Mishra M.K., Sweeney W.R. – 2011
- [10] Andrews N. *Advantages. – Disadvantages of Spray Drying*. – 2011.
- [11] De Cicco F., Porta A., Sansone F., Aquino R.P., Del Gaudio P. Nanospray technology for an in situ gelling nanoparticulate powder as a wound dressing // *International Journal of Pharmaceutics*.- 2014.- Vol.473, №1-2.- P. 134-143.
- [12] Liu C.-H., Yu X. Microencapsulation of biobased phase change material by interfacial polycondensation for thermal energy storage applications // *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. – 2013.-№7 (3).- P. 331-335.
- [13] Rahul Kishore Hedao and VikasVithalGite. Renewable resource-based polymeric microencapsulation of natural pesticide and its release study: an alternative green approach // *The Royal Society of Chemistry*. – 2014.-№4.-P. 18637–18644.
- [14] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clause D. Dutschk V. Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions // *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2011. – №382 – R.238–245.
- [15] Schrade, K.Landfester, U.Ziener. Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol.42. – P.6823-6839.
- [16] Vignati E., Piazza R., Lockhart T.P. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19. – P.6650-6656.

- [17] S. Aidarova, A. Sharipova, J. Krägel, R. Miller. Polyelectrolyte/surfactant mixtures in the bulk and at water/oil interfaces // *Adv. Colloid and Interface Sci.* – 2014. – Vol.205. – P.87-93.
- [18] A. Tleuova, S. Aidarova, A. Sharipova, N. Bekturganova, M. Schenderlein, D. Grigoriev. Using profile analysis tensiometry for monitoring auto-oscillations caused by the hydrolysis of 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate when contacting water // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2015)
- [19] Ravera F., Ferrari M., Liggieri L., Loglio G., Santini E., Zanobini A. Liquid-liquid interfacial properties of mixed nanoparticle-surfactant systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2008. – Vol.323. – P. 99–108.
- [20] Schmitt-Rozières M., Krägel J., Grigoriev D. O., Liggieri L., Miller R., Vincent-Bonnieu S., Antoni M. From Spherical to Polymorphous Dispersed Phase Transition in Water/Oil Emulsions // *Langmuir.* – 2009. – Vol.25. – P. 4266–4270.
- [21] Santini E., Ravera F., Ferrari M., Alfè M., Ciajolo A., Liggieri L. Interfacial properties of carbon particulate-laden liquid interfaces and stability of related foams and emulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2010. – Vol.365. – P.189–198
- [22] A. Sharipova, S. Aidarova, P. Cernoch, R. Miller. Effect of surfactant hydrophobicity on the interfacial properties of polyallylamine hydrochloride/sodium alkylsulphate at water/hexane interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 438 (2013) 141– 147
- [23] Santini E., Guzmán E., Ferrari M., Liggieri L. Emulsions stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water-hexane interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2014. – Vol.460. – P.333–341.
- [24] Whitby C. P., Fornasiero D., Ralston J., Liggieri L., Ravera F. Properties of Fatty Amine-Silica Nanoparticle Interfacial Layers at the Hexane-Water Interface // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol.116. – P.3050–3058.

**С.Б. Айдарова^{1*}, А.Б.Тлеуова¹, А.Исаева¹, А.А. Шарипова¹,
Д.О.Григорьев², Р. Миллер²**

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

² Макс Планк институты, Германия, Потсдам/Гольм

ГИДРОФОБТЫ АГЕНТТЕРДІ ИНКАПСУЛЯЦИЯЛАУДА ПИКЕРИНГ ЭМУЛЬСИЯСЫН ҚОЛДАНУ

Аннотация. Пикеринг эмульсиясы қатты бөлшектерімен тұрақтандырылған, кәдімгі эмульгаторлардың орнына май-су шекарасында бекітілген дисперсияны білдіреді. Пикеринг эмульсиясы ретінде көптеген дәрілік және косметикалық препараттар, инсектицидтер, азықтық эмульсиялар, жол (битумдық) эмульсиялар болып табылады. Сондай-ақ қатты бөлшектермен тұрақтандырылған эмульсиялар өздігінен мұнай өндеуде және тасымалдауда, ағын суларды тазалауда түзіледі. Пикеринг эмульсияларына қызығушылық соңғы онжылдықта Соңғы онжылдықта Пикеринг эмульсияларына зор қызығушылық гибриді полимер бөлшектер және коллоидтық нанокомпозиттерінің супрамолекулалық құрылымының экологиялық таза және экономикалық өндіріс болашағына байланысты көрсетіледі.

Пикеринг эмульсияларында эмульсиялы немесе суспензиялы полимерлеу *in situ* күшейтілген наноқұрылымды полимерлі композиттер, ерекше латекс және бірегей қасиеттері бар микрокапсулалар алуға мүмкіндік береді.

Бұл жұмыста Пикеринг эмульсиясын белсенді агенттерді қапшықтауда қолдану, микроқапшықтау әдістері, фазалар бөліну шекарасында микро және нанобөлшектер және олардың Пикеринг эмульсиясында алатын орны қарастырылады.

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