



## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2017/0513.1

(22) 14.06.2017

(45) 08.11.2019, бюл. №45

(72) Айдарова Сауле Байляровна (KZ); Глеуова Айым Болатбековна (KZ); Григорьев Дмитрий Олегович (DE); Бектурганова Нэйла Есенкельдиевна (KZ); Шарипова Алтынай Азигаровна (KZ); Исаева Асем Бакытжановна (KZ)

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева" (KZ)

(56) Глеуова А.Б. Дизайн и разработка микро- и нанокапсул гидрофобных агентов на основе эмульсий Пикеринга: Дисс. ...докт. филос. (PhD). Алматы. 2015. С.57, 58, 61, 70-75, 100, 101

Айдарова С.Б. и др. Исследование полимеризованных в объеме эмульсий «масло в воде», содержащих в составе активный агент //Вестник Нац. академии наук РК. 2015. т.4. №356. С.5-13

DE 19810803 A1, 16.09.1999

RU 2147923 C1, 27.04.2000

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОКАПСУЛ С АНТИФРИКЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Изобретение относится к области создания новых материалов в частности к микро- и нанокапсулам, имеющих оболочку из алкоксисилана и диоксида кремния, и материала ядра, состоящего из полимеризованной масла-матрицы и гидрофобного антифрикционного агента, причем стенки оболочки построены путем гидролиза и

адсорбции алкоксисилана на поверхности твердых частиц диоксида кремния, также применение предлагаемых в настоящем изобретении микро- и нанокапсул в полимерных покрытиях

Создание микро- и нанокапсулы, состоящей из активного маслорастворимого агента, полимеризованного наполнителя и оболочки из наночастиц диоксида кремния, осуществляется за счет того, что матрицей масляной фазы является полимеризованный алкоксисилан 3-(Триметоксисилил)пропил метакрилат, гидрофобным антифрикционным агентом является маслорастворимое силанольное производное длиноцепочечный алкоксисилан, материалом оболочки являются гидрофильный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  диаметром 25 нм и адсорбированный на поверхности гидрофильного диоксида кремния 3-(Тригидроксисилил)пропил метакрилат (ТГПМ), образовавшийся в результате гидролиза 3-(Триметоксисилил)пропил метакрилата (ТПМ).

Микро- и нанокапсулы сохраняют и восстанавливают структуру даже после полного удаления и введения дисперсионной среды. Имеют малинообразную морфологию, обладают низкой полидисперсностью.

Таким образом, предлагаемая микро- и нанокапсула обладает улучшенной стабильностью, позволяет обеспечить повышенные антифрикционные свойства полимерных материалов и снизить коэффициент трения полимерной двухкомпонентной эпоксидной краски на 20-30%, в зависимости от концентрации микро- и нанокапсул.

Изобретение относится к области создания новых материалов, в частности к микро- и нанокапсулам, имеющих оболочку из алкоксисилана и диоксида кремния, и материала ядра, состоящего из полимеризованной масла-матрицы и гидрофобного антифрикционного агента, причем стенки оболочки построены путем гидролиза и адсорбции алкоксисилана на поверхности твердых частиц диоксида кремния, также применение предлагаемых в настоящем изобретении микро- и нанокапсул в полимерных покрытиях.

Известно изобретение [патент РФ 2147923 № Опубликовано: 27.04.2000. МПК В01J 13/02, С08J 9/32, А01N 25/28, А61К 9/50] о способе получения микрокапсул, обладающих смазочно-охлаждающими, магнитными свойствами. Микрокапсула состоит из материала ядра, эмульгированного в раствор желатина; оболочек, содержащих ферромагнитные частицы в количестве 20-60% от массы оболочки (при сшивке оболочек используют соли поливалентных металлов в количестве 2,5-10 мл в виде 2,5%-ного водного раствора).

Основным недостатком работы является технологически сложный процесс формирования оболочек.

Известно изобретение [DE № 1096038В. Опубликовано: 29.12.1960. МПК С08F 25/01] по получению маслосодержащей капсулы с помощью разрываемого давления.

Здесь преимуществом и одновременно недостатком является двойная стенка капсулы, состоящая из двух полимеров. Это придает полимерной капсуле достаточную прочность и непроницаемость, способную выдерживать химическую атаку различных веществ. Одновременно эти же свойства приводят к трудности разрушения капсулы при необходимости.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению являются микрокапсулы и способ их производства из продуктов с органополисилоксановой оболочкой [DE №19810803 А1. Опубликовано: 16.09.1999 г. МПК В01J 13/02]. Микрокапсулы имеют оболочку органополисилоксана и материала ядра, причем стенки оболочки построены путем гидролиза и поликонденсации органосиланов и / или продуктов их конденсации с более чем 4 атомов кремния *in situ*.

Основными недостатками изобретения являются многостадийность процесса получения микрокапсулы, использование большого количества реагентов, соблюдение обязательных конкретных параметров процесса. Некую трудность в получении микрокапсулы представляет использование растворителей (алифатические и ароматические углеводороды, сложные эфиры и спирты, кетоны, простые эфиры, несмешивающиеся с водой, а также другие нефтепродукты), которые необходимо удалять после инкапсулирования.

Задачей настоящего изобретения является создание микро- и нанокапсулы, состоящей из активного маслорастворимого агента,

полимеризованного наполнителя и оболочки из наночастиц диоксида кремния.

Полученные нанокапсулы предназначены для использования в качестве антифрикционного вещества с целью применения в качестве добавки в матрицах стандартных полимерных двухкомпонентных эпоксидных покрытий на водной основе, позволяющее снижать коэффициент трения, и создавать наноструктурированные покрытия с самосмазывающей антифрикционной функциональностью.

Матрицей масляной фазы является полимеризованный алкоксисилан 3-(Триметоксисил)пропил метакрилат, гидрофобным антифрикционным агентом является маслорастворимое силанольное производное длиннопечочный алкоксисилан (октадецил-, гексадецил-, додецил-, октил- триметоксисиланы, диэтоксиметил-октадецилсилан), материалом оболочки являются гидрофильный диоксид кремния SiO<sub>2</sub>, диаметром 25 нм и адсорбированный на поверхности гидрофильного диоксида кремния 3-(Тригидроксисил)пропил метакрилат (ТГПМ), образовавшийся в результате гидролиза 3-(Триметоксисил)пропил метакрилата (ТПМ).

Микрокапсулы предпочтительно имеют соотношение материала масляной фазы к материалу оболочки от 2,0 до 5,0, каждый в расчете на массу.

В процессе массовое соотношение массы масляной фазы (несмешивающаяся с водой жидкая фаза) к водной фазе составляет от 0,04 до 0,1, предпочтительное соотношение от 0,04 до 0,08.

Микрокапсулы могут иметь размер 120 нм до 300 нм.

Содержание антифрикционного агента в соотношении к масляной фазе составляет от 0,04 до 0,3, предпочтительное соотношение от 0,04 до 0,1.

Дзета-потенциал микрокапсулы уменьшается от -35 до -50 мВ при рН 4 до рН 9, соответственно.

Способ осуществляется следующим образом: Первоначально в матрицу масляной фазы вводят активный антифрикционный агент, затем масляную фазу вводят в водную суспензию твердых гидрофильных наночастиц. Инкапсулирование происходит спонтанно при комнатной температуре в течение 24 - 72 часов. Полимеризацию проводят в водяной бане при температуре 80°C в течение 1 - 3 часов, в присутствии инициатора персульфата калия K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> при атмосферном давлении. Когда полимеризация завершается, мономерные капли образуют органическое ядро, а твердые частицы, захваченные на поверхности образуют неорганическую сферическую оболочку.

Полимеризованные микрокапсулы выделяют с помощью известных технологий, таких как фильтрование, центрифугирование и дальнейшее высушивание.

Микро- и нанокапсулы сохраняют и восстанавливают структуру даже после полного удаления и введения дисперсионной среды. Имеют «малинообразную» морфологию, обладают низкой полидисперсностью (PDI 0,01).

Микро- и нанокапсулы по изобретению обладают улучшенной стабильностью и обеспечивают повышенные антифрикционные свойства полимерных материалов. Введение микро- и нанокапсул в двухкомпонентное эпоксидное покрытие на водной основе в количестве 10% вес. снижает коэффициент трения на 20-30%.

Микро- и нанокапсулы при необходимости вновь разбавляются в водной дисперсионной среде и вводятся в необходимом количестве в стандартную полимерную двухкомпонентную эпоксидную краску на водной основе. Внедрение описанных нанокапсул придают покрытию самосмазывающую функциональность.

Пример 1. Микро- и нанокапсула, отличающаяся тем, что в качестве активного агента используют октадецил триметоксисилан ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), в качестве полимеризованного наполнителя 3-(Триметоксисилил)пропил метакрилат ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), в качестве оболочки наночастицы диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ .

Пример 2. Микро- и нанокапсула, отличающаяся от п.1 тем, что в качестве активного агента используют маслорастворимый гексадецил триметоксисилан ( $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

Пример 3. Микро- и нанокапсула, отличающаяся от п.1 тем, что в качестве активного агента используют маслорастворимый додецил триметоксисилан  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

Пример 4. Микро- и нанокапсула, отличающаяся от п.1 тем, что в качестве антифрикционного агента используют октил триметоксисилан ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

Пример 5. Микро- и нанокапсула отличающаяся от п.1 тем, что в качестве активного агента используют маслорастворимый диэтоксиметил октадецилсилан ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ ).

### **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения микро- и нанокапсул с антифрикционными свойствами, полученных методом спонтанного эмульгирования масляной фазы, содержащей гидрофобный активный агент, в водной суспензии диоксида кремния и дальнейшей полимеризацией гидрофобной фазы в объеме

эмульсии *отличающийся* тем, что эмульсию 40 масс. % суспензию диоксида кремния 1,93 г разбавляют в деионизированной воде 30 мл и затем приготавливают масляную фазу: в алкоксисилан 3-(Триметоксисилил)пропил метакрилат (ТПМ) вводят активный агент для взаимодействия с ТПМ, далее дают время для полного их смешивания общий вес - 1,72 г, после чего масляную фазу вводят в водную фазу и объем воды доводят до 40 мл, оставляют для спонтанного эмульгирования при комнатной температуре на 24 часа, затем, проводится процесс полимеризации при температуре 80°C с использованием инициатора персульфата калия с концентрацией 0,4 мМ, после его добавления, эмульсию хорошо перемешивают, после чего ставят на водяную баню и медленно поднимают температуру эмульсии до 80°C, поддерживают эту температуру в течение 1 часа, и потом в течении 1 часа медленно охлаждают.

2. Способ получения микро- и нанокапсул по п. 1 *отличающийся* тем, что в качестве активного агента используют октадецил триметоксисилан ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), в качестве полимеризованного наполнителя 3-(Триметоксисилил)пропил метакрилат ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), в качестве оболочки наночастицы диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ .

3. Способ получения микро- и нанокапсул по п. 1 *отличающийся* тем, что в качестве активного агента используют маслорастворимый гексадецил триметоксисилан ( $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

4. Способ получения микро- и нанокапсул по п. 1 *отличающийся* тем, что в качестве активного агента используют маслорастворимый додецил триметоксисилан ( $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

5. Способ получения микро- и нанокапсул по п. 1 *отличающийся* тем, что в качестве антифрикционного агента используют октил триметоксисилан ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

6. Способ получения микро- и нанокапсул по п. 1 *отличающийся* тем, что в качестве активного агента используют маслорастворимый диэтоксиметил октадецилсилан ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ ).