

## Эмульсии Пикеринга, стабилизированные некоторыми неорганическими частицами

А.О. Адильбекова, А.Б. Ертаева\*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
\*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

В обзоре приведены исследования, в которых изучены различные виды твердых стабилизаторов эмульсий на основе неорганических материалов. Неорганические коллоидные частицы имеют преимущество для получения устойчивых эмульсий вследствие их экологической безопасности для применения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности, медицине. Эмульсии Пикеринга обладают большей биологической разлагаемостью по сравнению с классическими эмульсиями, стабилизированными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Представлен обзор неорганических веществ, используемых для стабилизации эмульсий Пикеринга, включая такие частицы, как диоксид кремния, глинистые материалы, наночастицы металлов и оксидов металлов, соединения кальция и частиц углерода. Показано, что разнообразие твердых неорганических частиц, а также модификация поверхностно-активными веществами их поверхностей позволяет получать стабильные эмульсии Пикеринга разного типа для широкого спектра применений. Следует отметить, что несмотря на большое количество исследований, данный класс дисперсных систем все еще до конца не изучен, представлены различные способы их получения, показано влияние размеров твердых частиц на устойчивость и размер капель эмульсий.

**Ключевые слова:** эмульсии Пикеринга; неорганические частицы; наночастицы; микрочастицы; прямые эмульсии; обратные эмульсии.

---

## Кейбір бейорганикалық бөлшектермен тұрақтандырылған Пикеринг эмульсиялары

А.О. Адильбекова, А.Б. Ертаева\*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан  
\*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

Шолуда бейорганикалық материалдар негізіндегі эмульсиялардың қатты тұрақтандырығыштарының түрлері көрсетілген. Бейорганикалық коллоидты бөлшектер азық-түлік, косметикалық, фармацевтикалық өнеркәсіпте, медицинада қолдану үшін олардың экологиялық қауіпсіздігі салдарынан тұрақты эмульсияларды алу үшін артылықшылықтары бар. Пикеринг эмульсиялары, беттік-активті заттармен (БАЗ) тұрақтандырылған классикалық эмульсияларға қарағанда биологиялық ыдырауы жоғары. Мақалада Пикеринг эмульсияларын тұрақтандыру үшін кремний диоксиді, сазды бөлшектер, металдар мен металл оксидтерінің нанобөлшектері, кальций қосылыстары мен көміртегі сияқты бейорганикалық заттарға шолу ұсынылған. Қатты бейорганикалық бөлшектердің әртүрлілігі, сондай-ақ олардың беттік-активті заттармен модификациясын қолдану әртүрлі типтегі тұрақты Пикеринг эмульсияларын алуға мүмкіндік беретіні көрсетілген. Зерттеулердің көп санына қарамастан, дисперсті жүйелердің осы класы әлі күнге дейін толық зерттелмеген, мақалада оларды алудың түрлі тәсілдері қарастырылған, қатты бөлшектер өлшемдерінің эмульсия тамшыларының өлшеміне және эмульсия тұрақтылығына әсері көрсетілген.

**Түйін сөздер:** Пикеринг эмульсиялары; бейорганикалық бөлшектер; нанобөлшектер; микробөлшектер; тұра эмульсиялар; кері эмульсиялар.

---

## Pickering emulsions stabilized by some inorganic materials

A.O. Adilbekova, A.B. Yertayeva\*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

The paper presents studies of various solid stabilizers of emulsions based on inorganic materials. Inorganic colloidal particles have an advantage for obtaining of stable emulsions due to their safety for use in food, cosmetics, pharmaceutical industry and medicine. Pickering emulsions have a higher biodegradability compared to classical emulsions stabilized with surfactants. An overview of inorganic substances such as silicon dioxide, clay materials, metal and metal oxide nanoparticles, calcium compounds and carbon particles used for stabilizing of Pickering emulsions is considered. A variety of solid inorganic particles as well as modification of their surfaces by surfactants allows to obtain the stable Pickering emulsions of different types for a wide range of applications. It should be noted that despite a large number of studies, this class of disperse systems is still not studied fully; various methods of their preparation and influence of solid particle size on stability and size of emulsions droplets are shown.

**Keywords:** Pickering emulsions; inorganic particles; nanoparticles; microparticles; direct emulsions; reverse emulsions.



## Эмульсии Пикеринга, стабилизированные некоторыми неорганическими частицами

А.О. Адильбекова<sup>id</sup>, А.Б. Ертаева\*<sup>id</sup>

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы 050040, Казахстан  
\*E-mail: [ayaulym.ertaeva1@gmail.com](mailto:ayaulym.ertaeva1@gmail.com)

### 1. Введение

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, называются эмульсиями Пикеринга. Эмульсии Пикеринга содержат твердые частицы на границе раздела жидких фаз, которые служат в качестве стабилизирующих агентов. В то время как для стабилизации традиционных эмульсий используют низко- и высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1].

Этот тип эмульсий назвали в честь С.У. Пикеринга, который впервые их описал в 1907 г [2, 3]. Известно, что в 1903 В. Рамсен [3] сообщает об адсорбции органических частиц (альбумин), на границе вода/воздух. Такие частицы — «протеиды» не являются реальными твердыми частицами. В. Рамсен утверждал, что такая адсорбция «мягких твердых частиц» может также происходить на границе раздела масло/вода, но им не было дано экспериментального доказательства, подтверждающего его предположения. В работе С.У. Пикеринга сообщалось о формировании устойчивых эмульсий парафинового масла, стабилизированных твердыми частицами. Он показал, что эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, более стабильны, чем эмульсии на основе ПАВ. Несмотря на то, что эмульсии Пикеринга имели определенные преимущества по сравнению с эмульсиями на основе ПАВ, они были проигнорированы в течение длительного периода.

С каждым годом повышается интерес к эмульсиям Пикеринга из-за их широкого спектра применения в пищевых продуктах, фармацевтических препаратах и косметике. Спрос на обычные эмульсии падает, так как токсичность является основной проблемой при использовании эмульсий, стабилизированных ПАВ. Важным преимуществом эмульсий Пикеринга является низкая себестоимость и экологичность при использовании

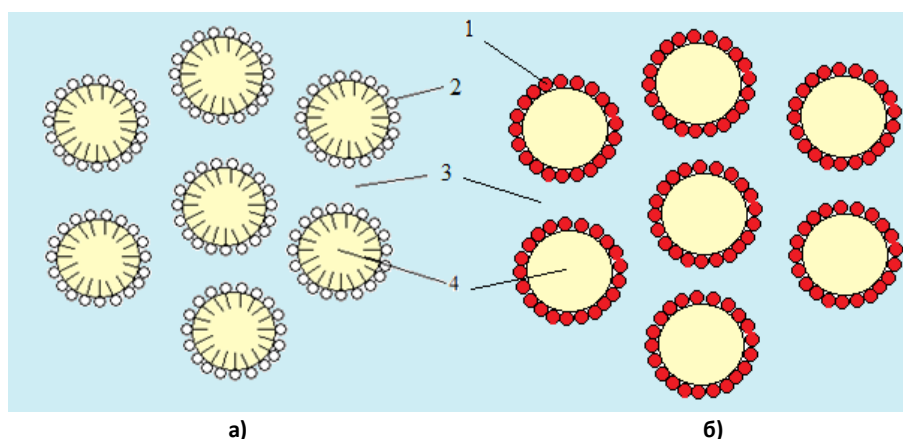
природных глин и других биосовместимых материалов [4, 5]. При осуществлении в эмульсиях Пикеринга эмульсионной или суспензионной полимеризации можно получить наноструктурированные полимерные композиты, латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами [6].

Эмульсии Пикеринга в отличие от традиционных эмульсий могут сохранять свою устойчивость в течение нескольких месяцев или даже лет. Эмульсии Пикеринга и обычные эмульсии имеют сходства и различия. Высокая стабильность эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, имеет большое преимущество с точки зрения срока годности систем. Их реологию и характеристики осаждения на поверхностях, например, кожи, нужно исследовать. Такие эмульсии могут быть использованы как шаблоны для упорядочения частиц в новые структуры после испарения жидких компонентов [7]. На рисунке 1 представлена модель обычной эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ (а) и эмульсии Пикеринга, стабилизированной твердыми частицами (б).

Устойчивость эмульсий Пикеринга зависит от соотношения масляной и водной фазы, pH-среды и добавления электролитов [5].

Для получения эмульсий Пикеринга, были успешно использованы различные коллоидные частицы, в том числе неорганические и полимерные коллоиды, такие как диоксид кремния [8], полимерный латекс [9], магнитные частицы [10], графен [11], глины, полиметилметакрилатные частицы [12], наночастицы металлов и соединений металлов [13, 15] и другие [16].

Устойчивость, тип эмульсии (прямая или обратная), морфология эмульсий Пикеринга сильно зависят от свойств твердых частиц. Поэтому важно выбрать правильный вид нано/микрочастиц, чтобы получить необходимый тип эмульсий [17].



1 – твердая частица, 2 – молекула ПАВ, 3 – дисперсионная среда (жидкость 1), 4 – дисперсная фаза (жидкость 2)

**Рисунок 1** – Схема стабилизации эмульсии, стабилизированной ПАВ (а) и эмульсии Пикеринга (б)

Размер частиц для получения Пикеринг эмульсий играет важную роль, так как энергия адсорбции пропорциональна площади соприкосновения. Твердые частицы различных размеров (от нескольких нанометров до микрометров) и форм часто используются для получения Пикеринг эмульсий. Рекомендуется использовать коллоидные частицы, которые существенно меньше (по крайней мере на один порядок), чем капля эмульсии для формирования структурированных слоев [18]. Тем не менее, некоторые пищевые эмульсии Пикеринга были заявлены как сформированные с аналогичным размером капли масла и частицы, хотя следует отметить, что авторы измеряли размер частиц до эмульгирования и не рассматривали возможность разрушения частиц в процессе гомогенизации и не исключали стабилизацию мельчайшими частицами [19].

Большинство исследователей пришли к выводу, что для того, чтобы получить стабильные эмульсии Пикеринга, ключевым фактором является смачиваемость частиц, которая может быть охарактеризована краевым углом смачивания  $\theta$  на поверхности раздела фаз масло-частица-вода [7].

Для гидрофильных частиц с  $\theta < 90^\circ$ , частицы имеют сродство к водной фазе, способствуя образованию прямых эмульсий масло/вода. Для того чтобы получить обратные эмульсии вода/масло, должны быть использованы гидрофобные частицы с  $\theta > 90^\circ$ . Частицы с углом  $90^\circ$  на водомасляной границе раздела обладают максимальной энергией десорбции. Высокая энергия, необходимая для удаления адсорбированных частиц с поверхности раздела приводит к высокой стабильности эмульсий Пикеринга по сравнению с эмульсиями, стабилизированными ПАВ [20]. ПАВ используются одновременно с частицами как коэмульгаторы для получения желаемого угла смачивания [21,22]. Также авторы систематически изучали

стабилизацию механизма эмульгирования частицами при отсутствии молекул ПАВ с использованием частиц с различной гидрофобностью в ряде систем вода/масло [9, 23, 24]. Например, было исследовано влияние смачиваемости наночастиц  $\text{SiO}_2$  на устойчивость системы толуол/вода [9]. Эмульсии, полученные с помощью супергидрофильных или супергидрофобных частиц, были нестабильными и разрушались. Показано, что только частицы с промежуточной гидрофобностью ( $\theta \approx 90^\circ$ ) могут легко накапливаться на границе раздела фаз масло/вода и стабилизировать эмульсии.

Эффективность частиц в качестве стабилизаторов заключается в их способности образовывать стерические барьеры вокруг капель эмульсии. Рассматривая действующие силы на сферической частице, прикрепленной на границе раздела масло/вода, авторы [25] показали, что коалесценция возможна только тогда, когда частицы либо смещены от границы раздела, что делает открытую поверхность капли достаточно большой для слияния капель. Как следствие, недостаточно покрытые капли имеют тенденцию к слиянию. Это подтверждается многими исследованиями, в том числе в [26], где изучали коалесценцию капель посредством микроманипуляции. Полное слияние наблюдалось при неполном покрытии поверхности капли, в то время как при полном покрытии поверхности коалесценция не возникает. При неполном покрытии поверхности происходило частичное слияние. Тем не менее, в литературе можно найти данные, показывающие образование стабильных эмульсий при недостаточном покрытии поверхности [27,28] получены стабильные эмульсии с покрытием капель всего 15%.

В предлагаемом обзоре фокус сделан на видах твердых стабилизаторов эмульсий на основе неорганических материалов. Как отмечено выше, неорганические коллоидные частицы имеют преимущество

для получения устойчивых Пикеринг эмульсий вследствие их безопасности для применения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности. Увеличивающийся интерес к созданию «органических» продуктов, созданных на основе безопасных материалов для потребления человеком, а также для окружающей среды, способствует изучению Пикеринг эмульсий. Следует отметить, что несмотря на большое количество исследований, данный вид дисперсных систем все еще до конца не изучен. Разнообразие твердых неорганических частиц позволяет использовать их для получения стабильных Пикеринг эмульсий для различных целей.

## 2. Диоксид кремния и глинистые частицы

Частицы кремнезема являются одними из наиболее изученных твердых частиц в качестве стабилизаторов эмульсий Пикеринга, так как они достаточно легкодоступны и их легко модифицировать [29, 30, 17]. Немодифицированный диоксид кремния имеет тенденцию стабилизировать прямые эмульсии (масло/вода) за счет гидрофильности, так как содержит группу Si-OH на поверхности частиц, тогда как гидрофобно-модифицированный диоксид кремния преимущественно стабилизирует обратные эмульсии Пикеринга (вода/масло) [29, 31]. Большинство исследований направлены на получение различных видов модифицированного кремнезема для стабилизации эмульсии Пикеринга разного типа [17, 32].

Авторы [33] использовали лапонит XLG (синтетическая многослойная глина, содержащая силикат магния и щелочной металл), обработанный ПАВ для образования гелеобразных эмульсий Пикеринга. Гелевая структура эмульсий была объяснена следующим образом: чем больше удельная поверхность глин, тем больше амфифильных молекул, и более сильное притяжение между каплями. Показано [33], что лапонитовые пластины, находясь между двумя фазами, могли не только гарантировать стабильность системы, но и предопределили размер и плотность продуктов, а также скорость процесса [33].

Как отмечено выше, в работе [5] в качестве стабилизаторов эмульсий были применены такие природные глины, как бентонит, монтмориллонит и гекторит для получения прямых эмульсий. Концентрирование твердых частиц на границе раздела масло/вода достигалось добавлением неионных коэмульгаторов (моностеарат глицерина, дека(этиленгликоль) гексадециловый эфир, алкилполиглюкозид и лецитин). Содержание глинистых минералов в водной дисперсии составляло 2%. Вайомингский бентонит и соответствующий ему расслаивающийся натриевый монтмориллонит были эффективными стабилизаторами эмульсий. Технические, активированные содой бентониты давали нестабильные эмульсии, или эмульгирование не

было успешным. Эффективным стабилизатором был синтетический гекторит, вызывавший выраженное уплотнение межфазной границы.

Авторы [34] для получения эмульсий Пикеринга использовали в качестве стабилизаторов неагрегированные наночастицы кремнезема размером 30 нм. Были использованы полярное масло (диизопропил адипат) и коллоидная суспензия кремнезема Ludox AS 40. Стабильные эмульсии могут быть приготовлены при содержании масла 60%. Такая система позволила изменить электростатическое взаимодействие путем изменения pH и ионной силы и достичь режима слабой адсорбции частиц кремнезема. Стабилизация эмульсии требовала понижения pH до 3, чтобы ослабить электростатическое отталкивание.

В работе [35] было исследовано реологическое поведение суспензий частица/масло и эмульсий Пикеринга, состоящих из воды, 1-додецена и различных наночастиц коллоидного диоксида кремния. Частицы различались по гидрофобности и удельной площади поверхности. Авторы [35] определяли влияние концентрации частиц и содержания воды на реологию и распределение капель эмульсии по размерам. Эмульсии с различными размерами капель были созданы путем изменения концентрации частиц или содержания воды. Было обнаружено, что нахождение частиц в непрерывной масляной фазе, а не распределение размера капель, по-видимому, являются основным фактором, влияющим на реологию эмульсии Пикеринга.

На сегодняшний день, большинство исследований эмульсий Пикеринга было проведено с неорганическими частицами на основе кремнезема, которые используются в качестве модельных стабилизаторов эмульсий Пикеринга для непивных эмульсий. Частицы кремнезема доступны на рынке с широким диапазоном характеристик: различные размеры частиц (от наночастиц до микрочастиц), высокие удельные площади поверхности и их модифицированные формы [36]. Продукты, содержащие ПАВ, могут оказать неблагоприятные воздействия на организм, такие как повышение чувствительности и гемолитическое действие [37].

В работе [38] изучена устойчивость эмульсий, стабилизированных частицами (эмульсии Пикеринга), модифицированными различными растворами ПАВ и устойчивость эмульсий, стабилизированных только твердыми частицами. Было изучено влияние формы частиц на образование эмульсий Пикеринга. Установлено, что взаимодействие между частицами и форма частиц играют важную роль в определении микроструктуры и конечной стабильности эмульсий. Для определения стабильности и структуры эмульсий авторы [38] использовали комбинацию оптической, конфокальной и криогенной сканирующей электронной микроскопии.

Далее для сравнения, в таблице 1 сравнены некоторые данные по устойчивости эмульсий Пикеринга в присутствии частиц SiO<sub>2</sub> с описанием методов получения.

Таблица 1 – Стабилизация эмульсий частицами SiO<sub>2</sub>

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Козмульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
бентонит, монтмориллонит и гекторит	50-100 нм	при ф > 0.50 прямые эмульсии превращаются в обратные эмульсии.	0,5-1,5 г коэмульгатора на 100 мл водной дисперсии. Объемная доля масла варьировалась от ф=0,17 до ф=0,50. Нагревание до 80 °С, встряхивание в течение 24 ч.	неионные коэмульгаторы (моностеарат глицерина, дека(этиленгликоль) гексадециловый эфир, алкилполиглюкозид и лецитин	технические, активированные содой бентониты Давали нестабильные эмульсии. Эффективным стабилизатором был синтетический гекторит, вызывавший выраженное уплотнение межфазной границы.	бентониты, монтмориллонит, гекториты в сочетании с моностеаратом глицерина, простыми эфирами, алкилполиглюкозидом и лецитином являются полезными коллоидными стабилизаторами для парафиновых водных эмульсий.	[5]
кремнезем SiO <sub>2</sub>	53, 301, 500, 962 нм	масло/вода вода/масло	0,15 г модифицированных частиц кремнезема диспергировали в 10 г. толуола под воздействием ультразвука в течение 3 мин. Полимеризуют при 70 °С в течение 4 ч.	-	при использовании 1,2 мас. % кремнезема все эмульсии были стабильны на протяжении всей полимеризации	композитные микроферы и микрокапсулы используются для высвобождения лекарственных средств, витамина или других веществ.	[17]
наночастицы кремнезема Н30	100 нм	масло/вода вода/масло	гомоенизатор Janke and Kunkel Ultra Turgaх T25 (Ротор-статор) с головкой 18 мм, работающей при 13 500 или 24 000 об / мин. в течение 2 мин. рН 6, Т=25 °С	-	оба типа эмульсий устойчивы к коалесценции	фармацевтическая и косметическая промышленность	[31]
наночастицы SiO <sub>2</sub>	50 нм	масло/вода	смешивали водную и масляную фазы с разными соотношениями фаз с ультразвуковым процессором в течение 30 мин.	тетраэтоксисилан (TEOS), метанол и этилакрилоксипропил риметоксисилан (MPTMS)	эмульсии менее устойчивы при низкой концентрации SiO <sub>2</sub>	эта работа важна для проектирования композитных микрофер с различными тонкими структурами	[32]
неагрегированные наночастицы кремнезема Ludox AS 40	30 нм	масло/вода	получали путем эмульгирования масла в водной суспензии кремнезема с использованием роторно-статорного устройства Ultra-Turrax T25, рН 3, 24 000 об/мин в течение 2 минут, 5 мас.% кремнезема в водной фазе и объемные фракции масла от 20 до 80%.	-	стабильные эмульсии могут быть приготовлены при содержании масла 60%.	представлена простая система, которая позволяет четко изучить соответствующие влияния электростатического взаимодействия и частичного вклада смачивающего действия на стабилизацию эмульсий Пикеринга	[34]
наночастицы коллоидного диоксида кремния HDK H15, H18 и H <sub>2</sub> O	5-40 нм	вода/масло	очищенная вода, 1-додецен и наночастицы коллоидного диоксида кремния различные по удельной площади поверхности и гидрофобности (остаточный Si-OH) были использованы в качестве материалов. Эмульсии Пикеринга получили с помощью ультразвуковой гомогенизатор Branson Sonifier W-250 перемешивали при 350 об/мин, т=5 мин с помощью мешалки и охлаждают на ледяной бане. Эмульсии имели различное содержание воды (W <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0,15 - 0,45).	-	увеличение гидрофобности частиц привело к снижению динамической вязкости и кинетической стабильности	полученные знания о реологическом поведении эмульсий и суспензий могут быть использованы для получения фундаментального понимания предполагаемых стадий взаимодействия и фильтрации подобных промышленных систем, необходимо найти альтернативы ультразвуковым устройствам, так как их применение в промышленных процессах не выгодно.	[35]

Продолжение таблицы 1

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Козмульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы кремнезема Levasil 300		масло/вода	ультразвук или механическое перемешивание в течение 10 мин, мощность 30%. 0,8% кремнезема и 2мМ олеиновой кислоты. 2500 об/мин в течение 2 мин, нагревание смеси до 75°C pH 9,7	олеиновая кислота	высокая стабильность и малый размер капель полученных эмульсий	проста процедура, используются биосовместимые материалы	[39]
монтморилло-нитовые и лапонитовые глины	220 нм	масло/вода	5 мас.% дисперсной фазы (липиды и масло) в 95% водные глинистые минеральные дисперсии, обрабатывали ультразвуком T=25 °C t=14 мин	монолинолеин	избыток глинистых минеральных пластинок в непрерывной фазе увеличивает вязкость, которая приводит к лучшей стабильности эмульсий	такие организованные дисперсии обладают способностью транспортировать амфифильные молекулы, а не только гидрофобные молекулы	[40]
лапонит XLG (синтетическая многослойная глина, содержащая силикат магния и щелочной метал		масло/вода	50% воды и 50% масла с 0,5% глины и небольшое количество амфила, добавляли 0,5 мас.% феноксиэтанола E для предотвращения роста микробной инфекции. P = 300 бар, 100 оборотов в мин	ПАВ различных классов, блоксополимеры, полимеры, белки	белково-глинистые частицы, покрытые каплями масла могут связываться друг с другом и образовывать стабильные, гомогенные эмульсии с гелеобразными свойствами	косметическая и фармацевтическая область	[41]
кремнезем	30 нм	масло/вода	смесь частиц кремнезема и кальцита (0,01 г) диспергируют в 10 мл дистиллированной воды путем ультразвука и в дисперсию добавляли 0,5 мл оливкового масла. смесь взбалтывали в течение 2 минут.	кальцит (470 нм)	с увеличением содержания кремнезема в смешанных частицах, стабильность эмульсий понижается	не токсичные системы, пищевая промышленность, медицина, разработка новых материалов	[42]
наночастицы оксида кремния марки Ludox CL	40 нм	масло/вода	к суспензии наночастиц SiO <sub>2</sub> Ludox CL добавляли буферный раствор додецилсульфат натрия, Tween 80 и водный раствор NaCl. Далее добавляли углеводородное масло и перемешивали Концентрация наночастиц варьировалась от 0,4 до 1,2 об.%, pH=9, скорость перемешивания 3000 об/мин в течение 10 мин.	смесь ПАВ - додецилсульфат натрия и Tween 80	устойчивость эмульсий возрастала с увеличением концентрации наночастиц SiO <sub>2</sub>	пищевая, косметическая и фармацевтическая промышленности	[43]
наночастицы SiO <sub>2</sub> и Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ludox HS-30 Ludox CL	40 нм	масло/вода	10 мл наночастиц + 10 мл парафинового масла. Смесь эмульгировали при использовании магнитной мешалки RCT Basic (IKA). Затем грубые дисперсии эмульсии гомогенизировали. При 11 000 об/мин в течение 2 мин с использованием диспергатора Ultra-Turrax T 25, pH 8, начальная объемная доля масляной фазы в эмульсии составляла 0,5. Общая концентрация наночастиц составляла 3 мас.% по отношению к массе водной фазы.	-	устойчивые к коалесценции эмульсии были получены в системах с Ludox CL и Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> наночастиц при pH 4-6 и в системах с наночастицами Ludox HS-30 и Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> при pH 2-6.	использование в качестве темплатов для создания коллоидосом.	[44]

Продолжение таблицы 1

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Коземульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы кремнезема	100 нм	вода/масло	12 г 1-додецена, 4 г деионизированной воды и различные концентрации частично гидрофобизированного кремнезема, диспергатор Ultra-Tugaх и ультразвуковой гомогенизатор. Перемешивание в течение 5 мин.	-	стабильность эмульсии зависит не только от содержания твердых частиц, но и от распределения капел по размерам	ультрафильтрация эмульсий Пикеринга изучается для разделения продуктов и удержания катализатора в реакторе.	[45]
наночастицы кремнезема	150 нм	вода/масло	0,08 г наночастиц кремнезема (0,50 мас.% по отношению к 16 г эмульсии Пикеринга) было добавлено к 12 г додекана, который находился в нержавеющей стальном сосуде. Добавляли 4 г воды и магнитную мешалку. Смесь обработали ультразвуковым гомогенизатором, охлаждали в ледяной ванне. $t=5$ мин. 350 об/мин	-	при использовании мешалки наблюдается полное разрушение эмульсий. Особенно щадящим методом является встряхивание. Этот процесс смешивания не влияет на стабильность и размер капел эмульсии.	эмульсии пригодны в качестве реакционных сред для промышленных процессов и для оптимизации реакций с последующей стадией разделения.	[46]
гидрофобизированные частицами кремнезема	12 нм	масло/вода	механическая гомогенизации додекана дисперсиями частично гидрофобных частиц кремнезема в водных растворах хлорида натрия. Объемная доля масла в эмульсиях составляла 0,3; концентрация частиц в растворе 0,3%. Водная фаза составляла 1,5 мас.%. С (NaCl)= 10-4 до 0,1 М	додецилсульфат натрия (SLS)	устойчивы к коалесценции в течение нескольких месяцев	формирование капсул для активных ингредиентов	[47]
гидрофильный кремнезем	50,85, 120 нм	масло/вода/масло	моноолеин и Tween 60 (используемые отдельно) добавляют в растительное масло и слегка перемешивают при температуре 40-45°C до полного растворения. Аналогичным образом лецитин растворяли в масляной фазе при $T= 60-65^{\circ}\text{C}$ . Масляный раствор, выдерживаемый при постоянной $T= 45^{\circ}\text{C}$ , добавляли в чистую воду и эмульгировали смесь с помощью смесителя с высоким сдвигом, $pH= 2$	ПАВ-Tween 60, казеинат натрия, моноолеин, лецитин	все эмульсии были стабильны в течении 3 ч., и не было очевидного разделения фаз. Через 3 дня эмульсия разделась	очистка промышленных сточных вод, частицы и масляная фаза могут повторно использоваться и снизить стоимость и расход материалов	[48]

Как показывают данные таблицы 1, устойчивость эмульсий Пикеринга зависит от соотношения фаз, природы частиц, их модификации, условий перемешивания эмульсий. Кроме того, наличие коэмульгаторов в виде ПАВ оказывает как синергетическое, так и антагонистическое действие. Так, в [49] приведены данные о стабильности и реологии эмульсий трикаприлинового масла в воде, содержащих смесь поверхностно-активных гидрофильных наночастиц кремнезема и неионных молекул ПАВ, и проведено сравнение с эмульсиями, стабилизированными каждым эмульгатором индивидуально. Добавление частиц в эмульсию, стабилизированную ПАВ, приводит к появлению небольшого количества крупных капель за счет коалесценции. Добавление ПАВ в эмульсию, стабилизированную частицами, также привело к увеличению коалесценции, хотя устойчивость к пенообразованию возросла главным образом за счет увеличения вязкости. Одновременное эмульгирование частиц и ПАВ привело к синергической стабилизации при промежуточных концентрациях ПАВ; эмульсии, полностью устойчивые как к пенообразованию, так и к коалесценции, существуют при низкой общей концентрации эмульгатора. Используя изотерму адсорбции ПАВ на частицах, вязкость и оптическую плотность водных дисперсий частиц, показано, что наиболее устойчивые эмульсии образуются из флокулированных дисперсий и частично гидрофобных частиц [49].

Прямые эмульсии, состоящие из воды и парафинового масла, были приготовлены и стабилизированы с использованием двойной эмульгирующей системы, включающей гидрофобные частицы кремнезема и неионное ПАВ. Исследовано синергетическое взаимодействие ПАВ с частицами и, в частности, влияние концентрации ПАВ на свойства эмульсий. Для лучшего понимания взаимодействия и механизма стабилизации эмульсии твердыми частицами в присутствии ПАВ были определены межфазное натяжение, морфология эмульсии, распределение капель воды по размерам, стабильность во времени, реологические напряженно-деформированные и колебательные свойства. Полученные результаты показали существование сильного взаимодействия между молекулами ПАВ и частицами кремнезема. Критическая концентрация мицеллообразования для системы смешанного эмульгатора была значительно выше, чем для индивидуального ПАВ. В присутствии небольшого количества ПАВ (0,1%) эмульсия характеризовалась максимальной стабильностью (до 21 суток без фазового разделения). Эта зависимость была подтверждена реологическими измерениями, которые выявили наибольшее значение модуля хранения для этой эмульсии. Оптическая микроскопия выявила образование плотно упакованных агрегатов мелких капель, образующих мостики между соседними крупными каплями, при низкой концентрации ПАВ. Возможным объяснением этого явления может быть флокуляция мелких капель эмульсии в

присутствии небольшого количества поверхностно-активного вещества. Образование хлопьев вызывало сгущение непрерывной масляной фазы, увеличение жесткости эмульсии и, следовательно, повышение стабильности эмульсии [50].

В качестве модели для понимания того, как эмульсии, стабилизированные ПАВ, реагируют на добавление частиц, авторы [51] исследовали реакцию эмульсий додекана в воде, стабилизированных SDS (анионным), СТАВ (катионным) и Triton X-100 (неионным) поверхностно-активными веществами, на добавление водной суспензии отрицательно заряженных частиц кремнезема. Стабильность капель эмульсии и концентрация ПАВ на границе раздела масло/вода чувствительны к взаимодействию ПАВ с частицами, условиям перемешивания и концентрации частиц в объеме. Добавление суспензии частиц к SDS-стабилизированным эмульсиям не оказывало влияния на стабильность эмульсии. Укрупнение капель эмульсии наблюдается при добавлении частиц кремнезема в эмульсиях, стабилизированных Triton X-100. В зависимости от концентрации частиц кремнезема в суспензии добавление частиц кремнезема в стабилизированные СТАВ эмульсии приводило к коалесценции капель и фазовому разделению масла и воды или образованию покрытых частицами капель. Энергичное (вихревое) перемешивание позволяет частицам адсорбироваться на границах раздела вода/масло и стабилизировать эмульсии [51].

### 3. Оксиды железа

В последние годы магнитные наночастицы  $Fe_3O_4$  привлекают большое внимание исследователей, особенно в области биомедицины, из-за их малой токсичности и полезных магнитных свойств. Большое количество биомедицинских материалов были изготовлены с помощью эмульсий Пикеринга, стабилизированных  $Fe_3O_4$ . Немодифицированные наночастицы  $Fe_3O_4$  являются гидрофильными благодаря множеству гидроксильных групп на поверхности частиц, в то время как они могут быть превращены в гидрофобные через соответствующую обработку поверхности [29].

Был проведен ряд исследований с использованием модифицированного  $Fe_3O_4$  для формирования эмульсий Пикеринга, в то время как [53] исследовали результаты стабилизации двухфазной системы немодифицированного  $Fe_3O_4$ . Их эксперименты показали, что гидрофильные наночастицы  $Fe_3O_4$  могут стабилизировать только системы с неполярным или слабополярным маслом, где краевой угол был близок к  $90^\circ$ , в то время как стабилизация была неэффективна для сильно полярных масел из-за слишком малого значения краевого угла [52].

Данные результаты были получены при условии, что только твердые частицы с краевым углом в надлежащем диапазоне могут образовывать эмульсию Пикеринга. Для



того, чтобы решить проблему из предыдущих исследований, наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  впоследствии были модифицированы для увеличения их гидрофобности [53].

Одним из самых уникальных преимуществ эмульсий Пикеринга, стабилизированных магнитными частицами, является то, что они могут быть легко дезэмульгированы и использоваться повторно, просто применяя внешнее магнитное поле. В этом отношении они удобны для извлечения отходов из воды. Они использовали наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гидрофобизированные олеиновой кислотой, для образования сначала обратных эмульсий Пикеринга вода/масло, затем образовалась система (вода/масло/вода) после добавления водной фазы с органическими отходами [54]. Этот новый тип вытяжной системы будет широко использоваться в будущем благодаря пригодным для повторного использования свойствам данных частиц.

Авторы [55] для стабилизации эмульсий Пикеринга использовали наночастицы Ludox CL и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Устойчивые эмульсии образовывались при pH 8. При использовании смеси наночастиц Ludox HS-30 и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не удалось получить эмульсии, устойчивые к обратной седиментации, эмульсии сохраняли свою устойчивость при pH 2-6.

В исследовании [56] представлен общий метод получения магниточувствительной ионной жидкости на основе эмульсий Пикеринга, стабилизированной амфифильными наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Подтверждено, что полученные магнитные наночастицы проявляют более сильную межфазную активность, в результате чего образуются стабильные эмульсии Пикеринга без помощи какого-либо сопутствующего ПАВ. Полученная эмульсия Пикеринга является хорошей экстракционной системой, которая эффективно отделяет хлорбензол, фенол и метилоранжевый от водного раствора. Для очистки воды от органических загрязнителей была использована магнитная сепарация.

#### 4. Кальцийсодержащие частицы

Соединения кальция широко используются для получения эмульсий Пикеринга. Так, выше было отмечено исследование [42] с использованием кальцита совместно с  $\text{SiO}_2$  для получения эмульсий Пикеринга.

Благодаря отличной адсорбционной способности наночастицы гидроксиапатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  интенсивно применяются для образования эмульсий Пикеринга, которые могут использоваться в различных областях, таких как биоматериалы, адсорбенты и катализаторы. Гидроксиапатит  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  является важным компонентом в человеческом организме и основным минералом в костях и зубах [29]. Кроме того, гидроксиапатит может быть синтезирован различными методами, такие как мокрый химический процесс, золь-гель метод. Показано, что наночастицы образовывали прямые эмульсии типа масло/вода, когда масло содержало

эфирную группу или масляная фаза содержала другие полимеры с эфирными группами, тогда как наночастицы гидроксиапатита в одиночку не могут работать в качестве эмульгатора для получения эмульсий Пикеринга [57, 58].

В исследовании [59] подтверждено, что взаимодействия между функциональными группами полимеров и наночастиц гидроксиапатита на границе раздела фаз масло/вода имели решающее значение в стабилизации эмульсий Пикеринга, а также для регулирования размера капель и морфологии продуктов. Исследователи выбрали молекулы полистирола с различными функциональными группами (карбоксильные группы, эфирные группы) и молекулярными массами и исследовали их влияние на образование капель эмульсий, стабилизированных наночастицами гидроксиапатита.

Авторы [60] стабилизировали эмульсии Пикеринга наночастицами гидроксиапатита с использованием полимолочной кислоты, растворенной в дихлорметане ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) в качестве масляной фазы и водной дисперсией гидроксиапатита в качестве водной фазы. Было изучено влияние концентрации полимолочной кислоты, pH, концентрации гидроксиапатита, соотношение воды/масла, скорость и время эмульгирования на стабильность эмульсии. Результаты показали, что стабильность эмульсии повышается с увеличением концентрации гидроксиапатита, скорости и времени эмульгирования.

#### 5. Диоксид титана

В работе [61] была исследована возможность создания стабильных прямых эмульсий Пикеринга за счет самоорганизации наночастиц  $\text{TiO}_2$  на границе раздела масло/вода. Наночастицы диоксида титана обладают уникальными фотокаталитическими свойствами, которые используются для разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий, микроорганизмов и микроводорослей и уничтожения раковых клеток [62, 63]. В этом случае вирусы, микробы и клетки могут быть полностью разложены и минерализованы до углекислого газа, воды и безвредных неорганических анионов, и разложение загрязняющих веществ происходит при температуре и давлении окружающей среды без образования полициклических продуктов. Сочетание преимуществ микрокапсулирования с фотокаталитическими свойствами наночастиц диоксида титана при образовании эмульсий Пикеринга открывает широкие возможности для создания многофункциональных сложных систем для их использования в качестве микрореакторов или систем доставки лекарств. Например, группа китайских ученых на основе обратных эмульсий, стабилизированных смесью наночастиц анатаза и рутила (P25 Degussa) и полидопамина [64], а также наночастиц анатаза [65], создала микрореакторы для разложения органических соединений под действием видимого света и двойной каталитической функции – пространственно-

ограниченный ферментативный катализ и фотокаталитическое окисление на мембране. В [61] рассмотрено формирование прямых эмульсий Пикеринга на основе коммерчески доступных наночастиц рутила и анатаза. В то же время авторы разработали метод частичной гидрофобизации поверхности гидрофильных наночастиц анатаза с *n*-октадецилфосфоновой кислотой для создания стабильных эмульсий на их основе.

## 6. Оксид цинка

Наночастицы ZnO широко применяются в различных областях из-за их уникальных каталитических, электрических, электронных и оптических свойств, а также их низкой стоимости. Мелкие твердые порошки, расположенные на поверхности капель эмульсий Пикеринга могут образовать сферическую оболочку и препятствовать слиянию капель [66].

В исследовании [67] при смешивании наночастиц ZnO, толуола (содержащий анилин) и воды (содержащей пероксодисульфат аммония и уксусную кислоту) были обработаны ультразвуковой волной, раствор толуола был диспергирован в водной фазе и наночастицы ZnO, расположились на границе раздела толуол/вода, действуя как эмульгаторы для образования и стабилизации эмульсии Пикеринга. Благодаря большому количеству гидроксильных групп, существующих на поверхности воды, смачиваемость наночастиц ZnO была сильнее, чем их смачиваемость с маслом. Согласно правилу Банкрофта, сформировались прямые эмульсии Пикеринга типа масло/вода [5].

В работе [68] эмульсии Пикеринга были получены с использованием модифицированных наночастиц оксида цинка в качестве стабилизатора, вода и нитробензол (модельный органический загрязнитель) использовались в качестве водной фазы и масляной фазы соответственно. Эмульсия была впервые фотокаталитически разложена с помощью ультрафиолетового излучения, а затем разделяли эмульсию центрифугированием для уменьшения количества нитробензола в воде. Авторы считают, что эмульсии Пикеринга являются эффективным и новым средством для усиления фотокаталитических процессов и уменьшения органических загрязнителей.

В работе [69] получали гидрозоль ZnO пептизацией гидроксида цинка в присутствии  $ZnNO_3$  по методике [70]. Полученные гидрозоль обладали агрегативной и седиментационной устойчивостью и сохраняли свои основные свойства в течение полугода и более, при этом нанозоль ZnO возможно использовать для формирования эмульсий Пикеринга.

## 7. Наночастицы золота

Наночастицы Au часто используются в биомедицине, электронике, обнаружении ионов тяжелых металлов и

катализе благодаря их уникальным оптическим свойствам, [71,72]. Изучение каталитического поведения наночастиц золота является актуальной темой [73]. В работе [74] наночастицы золота и оксида графена были получены окислительно-восстановительной реакцией между оксидом графена и тетрахлоороауратом водорода без использования дополнительного восстановителя. Подготовленные наночастицы золота и оксида графена были использованы для стабилизации эмульсий Пикеринга. Добавление электролитов значительно улучшило стабильность эмульсий.

В исследовании [75] получены эмульсии Пикеринга с использованием наночастиц золота, покрытых меркаптокарбоновой кислотой в качестве стабилизатора. Полученные эмульсии были стабильны в течение длительного времени, более 12 месяцев. Размер эмульсии зависит от скорости вращения гомогенизатора, концентрации NaCl и концентрации наночастиц Au. Установлено оптимальное условие получения высокомономерных эмульсий с распределением по размерам менее 10%. Повторное образование стабилизированных наночастицами Au эмульсий после деэмульсации возможно путем повторной гомогенизации. Высокооднородная Пикеринговая система, стабилизированная наночастицами, будет хорошим шаблоном для получения капсул, микрогелей, макропористых материалов и т. д.

В исследовании [76] показано, что амфифильные наночастицы золота эффективно стабилизируют эмульсии гексадекана в воде. Полученные наночастицы проявили себя, как высокоэффективные эмульгаторы за счет их сильной адсорбции на границе раздела масло/вода и воздух/вода.

## 8. Наночастицы серебра

В работе [77] наночастицы серебра и оксида графена были получены экологически чистым методом без использования дополнительного восстановителя. Подготовленные наноконкомпозиты затем были использованы для стабилизации эмульсии Пикеринга. Для улучшения стабильности эмульсии был добавлен электролит.

Исследование [78] демонстрирует применение уникальных свойств, присущих эмульсиям Пикеринга, то есть позволяют разрабатывать новые фотокаталитические системы. Авторы [78] использовали фосфат серебра ( $Ag_3PO_4$ ) в качестве фотокаталитически активного оксида металла и полупроводниковые углеродные нанотрубки в качестве гидрофобной проводящей наноструктуры для формирования эмульсий Пикеринга. Результаты показывают, что фотокаталитическая система на основе эмульсий Пикеринга проявляет более высокую эффективность, так как самоорганизующиеся частицы  $Ag_3PO_4$  обеспечивают большую площадь поверхности фотокатализатора.

В [69] синтезирована гидрозоль металлического серебра с помощью реакции серебряного зеркала, которая проводилась в среде гидрозоля  $\text{SiO}_2$ , т.е. процесс восстановления серебра происходил на заранее сформированных частицах  $\text{SiO}_2$ . Данный способ [79] позволяет получить достаточно концентрированные золи серебра, которые возможно использовать в качестве стабилизаторов для эмульсий Пикеринга.

### 9. Оксид магния

Оксид магния может быть использован в нескольких областях. Его часто используют как пищевую добавку, он также может быть использован в качестве противокислотных средств при изжоге [80]. В работе [81] получили эмульсии Пикеринга, стабилизированные частицами оксида магния с парацетамолом во внутренней фазе и гризеофульвином (противогрибковый антибиотик) во внешней фазе. Эмульгирование было проведено путем постепенного добавления водной фазы к масляной фазе. Стабильность этих эмульсий изучена в зависимости от нескольких параметров (размер капель, pH, вязкость, электропроводность), проведен качественный и количественный анализ активных ингредиентов методом УФ-спектро-фотометрии. Таким образом, авторы [81] преуспели в разработке стабильной обратной эмульсии Пикеринга с частицами оксида магния. Кроме того, они смогли включить парацетамол во внутреннюю фазу и гризеофульвин во внешнюю фазу.

В таблице 2 показаны методы получения и устойчивость эмульсий, стабилизированных частицами металлов и их соединений более детально. Как видно широкий круг неорганических твердых соединений привлекает интерес исследовательских групп.

### 10. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами в двухфазных системах. Их межчастичное притяжение приводит к снижению скорости коалесценции капель и стабильности эмульсий [29]. Авторы [82] использовали ковалентные и нековалентные методы модификации гидрофильности многослойных углеродных нанотрубок и изучали их поведение на границе раздела масло/вода. Исследования показали, что при использовании различных систем парафин/вода и додекан/вода, толщина слоя многослойных углеродных нанотрубок на границе раздела меняется, вследствие чего это влияет на стабильность эмульсий. Добавление ПАВ уменьшает толщину нанотрубок на поверхности раздела и усиливает общую стабилизацию межфазной области за счет увеличения скорости коалесценции капель. В исследовании [82] была количественно определена межфазная толщина модифицированных углеродных нанотрубок и соотнесена к стабильности эмульсии.

В работе [83] были синтезированы и предложены в качестве стабилизатора функционализированные многостенные углеродные нанотрубки/наногибридный кремнезем для получения прямых эмульсий Пикеринга масло/вода. Отношение массы углеродных нанотрубок к массе кремнезема был решающим фактором, влияющим на производительность синтезированной наногибридной системы. Результаты показали, что соответствующее значение такого соотношения для золь-гель метода наногибридной структуры составило 28-33%. Время образования эмульсии было продиктовано принятой стратегией смешивания таким образом, что без какого-либо смешивания или ультразвукового диспергирования потребовалось 12 дней для установления стабилизации эмульсии. И наоборот, использование ультразвука, сопровождаемое механическим перемешиванием, сократило это время менее чем до 4 ч. Еще один ключевой фактор касался типа катиона, содержащийся в воде. Двухвалентные катионы, такие как магний и кальций, изменили гидрофильно-липофильное равновесие более интенсивно, чем одновалентный катион натрия.

Авторы [84] получили эмульсии, которые были стабилизированы углеродными нанотрубками-кремнеземными наногибридами. В результате получили прямые эмульсии независимо от используемого объемного соотношения вода/масло. Объемная доля эмульсии увеличивается в соотношении вода/масло за счет увеличения количества воды, удерживаемой в каплях эмульсии. Окисление наногибридов азотной кислотой может эффективно модифицировать поверхности частиц и изменять полученные свойства эмульсии. Обработка в азотной кислоте увеличивает плотность функциональных групп на углеродной нанотрубке. Эмульсии устойчивы к коалесценции и седиментации, могут быть легко отделены фильтрацией или центрифугированием, что делает их пригодными для применения в межфазных каталитических процессах, в которых катализатор может быть легко восстановлен после реакции.

### 11. Заключение

В обзоре показано, что твердые неорганические частицы различных размеров и форм используются для получения Пикеринг эмульсий. Накапливаясь на границе раздела жидкость/жидкость или оставаясь в пределах объемной фазы, эти частицы часто способствуют длительной стабильности системы. Идея, лежащая в основе концепции эмульсий Пикеринга: капли эмульсии, покрытые дисперсными твердыми частицами, образуют стерический барьер, препятствующий слиянию капель. Несмотря на относительно простую стабилизацию эмульсий Пикеринга, механизмы, вовлеченные в такую стабилизацию, многочисленны и не тривиальны, включая зависимость от размера и формы частиц, смачиваемости и плотности упаковки частиц при взаимодействии, природы

Таблица 2 – Стабилизация эмульсий частицами металлов и их соединений

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Коэмульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	402 нм	вода/масло/вода	наночастицы Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> и трибутилфосфата были диспергированы в 10 мл кукурузного масла с ультразвуковой обработкой (τ=30 мин, 10 000 об./мин, T=25°C). Добавляют 5 мл NaOH по каплям в масляную фазу	олеиновая кислота, органические отходы	эмульсии становятся более стабильными с увеличением концентрации наночастиц Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	очистка сточных вод	[54]
наночастицы Ludox CL Ludox HS-30 и Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40 нм	масло/вода	объемная доля дисперсной фазы была равна 0.5. C (SiO <sub>2</sub> ) = 3 мас.% от массы водной фазы. ω (магнетита) в смеси=10 %-100 %. рН 8	Tween 20, Tween 40, Tween 80, Tween 85, Span 20, Span 80, цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)	эмульсии сохраняли свою устойчивость при рН 2-6	такие эмульсии могут быть использованы для получения коллоидосом	[55]
наночастиц гидроксиапатита	39 нм	масло/вода	25 г наночастиц с содержанием твердого вещества 0,04 мас.%; смешивали с дихлорметаном и раствором полистирола (2,5 г; 0,01-10 мас.% твердого вещества). рН=6,5, 3200 об./мин в течение 1 мин при T=20°C	полистирол	хорошая стабильность эмульсии может быть достигнута, когда частицы слабо слипаются	создание капсульных микрореакторов со специфической клеточной функциональностью	[56]
наночастицы гидроксиапатита	<200 нм	масло/вода/вода/масло	масляную фазу и водную фазу готовили отдельно, а затем смешиваются с использованием гомогенизатора высокого сдвига. Наночастицы гидроксиапатита диспергировали ультразвуком в деионизированной воде в течение 30 мин, T=25°C, рН 5,7 -10, скорость и время эмульгирования варьировались от 200 до 20 000 об./мин и от 10 до 180 с, соответственно. C(гидроксиапатита) = 0,01 мас. %- 2,00 мас.%. Соотношение масла и воды 1:9 - 9:1.	полимолочная кислота, растворенная в дихлорметане (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	стабильность эмульсии повышается с увеличением концентрации гидроксиапатита, скорости и времени эмульгирования	могут применяться для создания биологических материалов	[60]
наночастицы анатаза и рутила	10-100 нм	масло/вода	20 мл H <sub>2</sub> O с рН 4,5 к 1 г наночастиц с дальнейшим ультразвуковым диспергирование. К 60 мл раствора ОДФК добавляли 20 мл H <sub>2</sub> O с рН 4,5. Затем к этой смеси при T=80-85 °C по каплям добавляли полученную ранее суспензию наночастиц анатаза. Затем осадок отделили центрифугированием в течение 1 ч при 5000 об./мин и трижды промывали спиртом, каждый раз центрифугуя 25 мин при 5000 об./мин. Модифицированные наночастицы высушивали в сушильном шкафу при температуре 50-55 °C в течение 2 ч.	н-октадецилфосфоновая кислота (ОДФК),	стабильна к агрегации и коалесценции в течение по крайней мере 3 месяцев.	создание коллоидосом	[61]
наночастицы ZnO	40 нм	масло/вода	0,1 г наночастиц ZnO, 1 мл 10% уксусной кислоты, 50 мл воды, 0,12 г ангиллина растворяют в 3,5 мл толуола. Облучение ультразвуковой волной: τ=60 мин., T=20°C.	толуол (содержащий ангиллин) и вода (содержащая пероксодисульфат аммония и уксусную кислоту)	морфология полученных композитов зависела от объемного отношения толуола к воде (R), когда R находился в диапазоне 0,03-0,07, образовалась стабильная эмульсия Пикеринга	химические датчики, проводящие молекулярные провода, газоразделение мембраны и нейронные устройства	[67]

Продолжение таблицы 2

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Коземульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы оксида цинка	10-20 нм	масло/вода	0,3 г нитробензола диспергировали в 300 мл воды. Затем 1 г модифицированных наночастиц ZnO был добавлен в эту смесь и перемешивают с помощью высокоскоростной мешалки: $t=5$ мин., $T=20^{\circ}\text{C}$ .	-	при использовании 3 мас. % связующего агента была получена наиболее стабильная эмульсия.	эффективное разложение органических загрязнений в сточных водах	[68]
наночастицы золота	8-45 нм	вода/масло/вода	массовые соотношения $\text{HAuCl}_4$ / оксида графена составляют 0,375-0,5. Водный раствор $\text{HAuCl}_4$ (15 мл, 0,4 мг/мл) с водной суспензией оксида графена (0,72 мг/мл). Перемешивали в течение 15 мин. при $T=84^{\circ}\text{C}$ .	оксид графена	добавление электролитов значительно улучшило стабильность эмульсий	применение в каталитических реакциях. экологически безопасный способ получения препарата из полимера высокого качества	[74]
наночастицы золота	0,5-1,2 нм	вода/масло	к 5 мл водного раствора наночастиц золота, содержащий $\text{NaCl}$ , добавляли к 5 мл толуола (водный раствор/толуол = 1:1), а смесь гомогенизировали с помощью гомогенизатора Ika Ultra-Turrax T25. Время перемешивания - 2 мин.	меркаптокарбоновая кислота	стабильны в течение более 12 месяцев	хороший шаблон для получения капсул, микросфер, макропористых материалов	[75]
наночастицы золота	12 нм	масло/вода	эмульсии гексадекана в воде (1 об. % гексадекана и 0,02 об. % золота). Цифровой ультразвуковой дезинтегратор SFX 250 Branson, $t=1$ мин.	-	эмульсии были стабильны более 12 месяцев.	наномедицина, возобновляемые источники энергии	[76]
наночастицы серебра		вода/масло/вода	масло / вода в соотношении 1/1, 6 мл бензилхлорида добавляли к 6 мл 0,5 мг / мл водной суспензии $\text{AgNO}_3$ / оксида графена, обработка ультразвуком при $t=3$ мин.	оксид графена	добавление электролитов в системы улучшило стабильность эмульсий Пикеринга	были получены экологически чистым методом	[77]
фосфат серебра $\text{Ag}_3\text{PO}_4$		вода/масло	были смешаны углеродные нанотрубки и $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ путем добавления дисперсии углеродных нанотрубок в изооктан (40 мкл, 1,67 г/л) и в водную дисперсию $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (0,4 мл, 7,85 г/л). Полученная смесь была обработана ультразвуком. После этого отношение объема воды к объему масла было скорректировано до 0,4:1 путем добавления соответствующего объема изооктана в смесь.	полупроводниковые углеродные нанотрубки	стабильная эмульсия была сформирована путем встряхивания смеси в течение 2 мин.	фотокаталитическая система на основе эмульсий Пикеринга проявляет более высокую эффективность	[78]

жидких фаз. Возрастающий уровень интереса к эмульсиям Пикеринга в значительной степени связан с прогрессом в материаловедении и технологии наночастиц, а также с их потенциалом в разработке новых эмульсионных систем. Множество модельных систем были исследованы с использованием различных типов частиц (глина, кремнезем, металлы, оксиды металлов и др.). Пикеринг эмульсии, как показано в данном обзоре, являются прикладными системами для промышленного применения, для производства пищевых продуктов, медицинских препаратов, косметики, наноматериалов [6], имеют потенциал для использования в области увеличения нефтеотдачи [85].

Примером природных Пикеринг эмульсий является сырая нефть, стабилизированная смесями твердых частиц (кристаллами парафинов, частицами механических примесей, твердыми ассоциатами асфальтенов и смол), что способствует образованию высокоустойчивых нефтяных эмульсий при добыче и транспортировке нефти, которые часто не поддаются разрушению для отделения воды от нефти. Изучение закономерностей образования эмульсий Пикеринга важно для объяснения устойчивости сырых нефтяных эмульсий, стабилизированных твердыми стабилизаторами, и для разрешения проблемы обезвоживания тяжелых нефтей месторождения Казахстана.

Несмотря на большие перспективы и прикладное значение, количество работ по изучению Пикеринг эмульсий казахстанскими учеными крайне ограничено [86]. Вместе с тем, научная литература, касающаяся эмульсий, стабилизированных частицами, включает обширные обзоры [1, 4, 6, 7, 18, 29, 34, 87-89] и эмульсии, полученные на основе неорганических веществ, привлекают интерес исследователей вследствие их разнообразия, сравнительной безопасности по отношению к окружающей среде и возможности получения эмульсионных систем свободных от ПАВ.

Кроме того, детально не изучены эмульсии, стабилизированные смесями твердых частиц. Проведенные исследования в области Пикеринг эмульсий касаются, в основном, стабилизации индивидуальными частицами либо частицами, модифицированными ПАВ. Недостаточно изучено поведение смеси твердых эмульгаторов, их синергетическое или антагонистическое действия на устойчивость эмульсий, способность гетерочастиц к самоорганизации на межфазной границе жидкость/

жидкость. Изучение влияния гетерочастиц интересно для моделирования механизма Янус-частиц (твердые частицы с дифильными свойствами) на межфазном слое [90].

К важным преимуществам разработки систем на основе эмульсий Пикеринга относится сравнительно низкая себестоимость, экологичность. Установление закономерностей получения новых материалов достаточно легким способом – смешение жидких фаз: водной суспензии твердых частиц с неполярной жидкостью – это основа для нетрудоёмкой технологии получения пористых материалов (сорбенты, катализаторы) с дальнейшим высушиванием жидких фаз. Республика Казахстан обладает достаточными запасами глин (бентонитовых, каолиновых и др.), которые используются в качестве сорбентов. Получение высокопористых сорбентов на основе эмульсий Пикеринга позволит получать системы с более упорядоченной структурой за счет самоорганизации твердых частиц на границе раздела жидкость/жидкость. Испарение жидких фаз эмульсии Пикеринга позволяет получить высокодисперсные структурированные пористые материалы, которые могут быть использованы для очистки воды, а также в качестве темплатов.

Приоритетным направлением является создание микрокапсул (коллоидосом) на основе эмульсий Пикеринга, так как такие системы широко применяются в микрокапсулировании [2, 91].

На данный момент актуальным является создание наноэмульсий Пикеринга. Авторы [92] получили за один шаг наночастицы (0,2 мас.%) путем конденсации водяного пара, находящегося в переохлажденном масле. Это исследование поможет упростить создание стабильных наноэмульсий, которые не будут содержать ПАВ. Однако разработка наноэмульсий Пикеринга требует дальнейшего изучения.

В заключение можно сказать, что изучение Пикеринг эмульсий открывает путь к новым технологиям и обеспечивает ряд преимуществ перед классическими вариантами эмульсий.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Республики Казахстан за предоставленный грант по программе докторантуры, специальность «Химическая технология неорганических веществ» Ертаевой А.Б.

#### Литература

- 1 Ngai T., Bon S. Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. – 2015. – 337 pp.
- 2 Pickering S.U. Emulsions // Journal of the Chemical Society. – 1907. – Vol.91. – P.2001-2021.
- 3 Chevalier Y., Bolzinger M. A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol.439. – P.23-34.

- 4 Dickinson E. Food emulsions and foams: stabilization by particles // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2010. – Vol.15. – P.40-49.
- 5 Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants // *Applied Clay Science*. – 1999. – Vol.14. – P.83-103.
- 6 Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов // *Вестник МИТХТ*. – 2013. – Т.8, №1. – С.3-4.
- 7 Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2002. – Vol.7, Is.1-2. – P.21-41.
- 8 Binks B.P., Lumsdon S.O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oilwater mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol.2, Is.13. – P.2959-2967.
- 9 Binks B. P., Lumsdon S. O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size // *Langmuir*. – 2001. – Vol.17. – P.4540-4547.
- 10 Zhang Y.Z., Su B., Ramakrishna S., Li C.T. Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable UHMWPEO-doped chitosan solution system. *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol.9, Is.1. – P.136-141.
- 11 Song X., Yang Y., Liu J., Zhao H. PS colloidal particles stabilized by Graphene Oxide // *Langmuir*. – 2011. – Vol.27, Is.3. – P.1186-1191.
- 12 Yu D., Lin Z., Li Y. Octadecenylsuccinic anhydride Pickering emulsion stabilized by g-methacryloxy propyl trimethoxysilane grafted montmorillonite // *Food chemistry*. – 2017. – Vol.227. – P.298-304.
- 13 He Y.J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol.249. – P.1-6.
- 14 Miesch C., Kosif I., Lee E., Kim J.-K., Russell T.P., Hayward R.C., Emrick T. Nanoparticle stabilized double emulsions and compressed droplets // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol.51, Is.1. – P.145-149.
- 15 He J., Zhang Q., Gupta S., Emrick T., Russell T.P., Thiyagarajan P. Drying droplets: A window into the behavior of nanorods at interfaces // *Small*. – 2007. – Vol.3. – P.1214-1217.
- 16 Бабак В.Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // *Успехи химии*. – 2008. – Т.77, №8. – С.729-756.
- 17 Duan L., Chen M., Zhou S., Wu L. Synthesis and characterization of poly (N-isopropylacrylamide)/silica composite microspheres via inverse Pickering suspension polymerization // *Langmuir*. – 2009. – Vol.25. – P.3467-3472.
- 18 Dickinson E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions // *Trends in Food Science and Technology*. – 2012. – Vol.24, Is.1. – P.4-12.
- 19 Gould J., Vieira J., Wolf B. Cocoa particles for food emulsion stabilization // *Food and Function*. – 2013. – Vol.9, Is.4. – P.1369-1375.
- 20 Whitby C.P., Anwar H.K., Hughes J. Destabilising Pickering emulsions by drop flocculation and adhesion // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol.465. – P.158-164.
- 21 Menon V.B., Wasan D.T. Characterization of oil–water interfaces containing finely divided solids with applications to the coalescence of water-in-oil Emulsions: A review // *Colloids and Surfaces*. – 1988. – Vol.29, Is.1. – P.7-27.
- 22 Tambe D. E., Sharma M. M. The effect of colloidal particles on fluid–fluid interfacial properties and emulsion stability // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1994. – Vol.52. – P.1-63.
- 23 Giermanska-Kahn J., Schmitt V., Binks B. P., Leal-Calderon F. A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions // *Langmuir*. – 2002. – Vol.18, Is.7. – P.2515-2518.
- 24 Qi F., Wu J., Sun G., Nan F., Ngai T., Ma G. Systematic studies of Pickering emulsions stabilized by uniform-sized PLGA particles: preparation and stabilization mechanism // *Journal of Materials Chemistry*. – 2014. – Vol.2, Is.43. – P.7605-7611.
- 25 Tambe D.E., Sharma M. M. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions: I. An Experimental Investigation // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – Vol.157, Is.1. – P.244-253.
- 26 Pawar A. B., Caggioni M., Ergun R., Hartel R. W., Spicer P. T. Arrested coalescence in Pickering emulsions // *Soft Matter*. – 2011. – Vol.7, Is.17. – P.7710-7716.
- 27 Vignati E., Piazza R., Lockhart T. P. Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19, Is.17. – P.6650-6656.
- 28 Midmore B. R. Effect of Aqueous Phase Composition on the Properties of a Silica-Stabilized W/O Emulsion // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol.213, Is.2. – P.352-359.
- 29 Yang Y. An overview of pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications // *Frontiers in Pharmacology*. – 2017. – Vol.20. – P.1-20.
- 30 Binks B., Lumsdon S. Catastrophic phase inversion of water-in- oil emulsions stabilized by hydrophobic silica // *Langmuir*. – 2000. – Vol.16. – P.2539-2547.
- 31 Binks B., Lumsdon S. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures // *Langmuir*. – 2000. –

Vol.16. – P.3748-3756.

- 32 Zhou H., Shi T., Zhou X. Preparation of polystyrene/SiO<sub>2</sub> microsphere via Pickering emulsion polymerization: Synergistic effect of SiO<sub>2</sub> concentrations and initiator sorts // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol.266. – P.33-38.
- 33 Brunier B., Sheibat-Othman N., Chevalier Y., Bourgeat-Lami E. Partitioning of laponite clay platelets in pickering emulsion polymerization // *Langmuir.* – 2016. – Vol.32. – P.112-124.
- 34 Ridel L., Bolzinger M-A., Gilon-Delepine N., Dugasc P-Y., Chevalier Y. Pickering emulsions stabilized by charged nanoparticles // *Soft Matter.* – 2016. – Vol.12. – P.7564-7576
- 35 Hohl L., Kraume M., Stehl D., Klitzing von R., Rohlf S. Influence of Nanoparticles and Drop Size Distributions on the Rheology of w/o Pickering Emulsions // *Energy & Fuels.* – 2016. – Vol.88, Is.11. – P.1815-1826.
- 36 Berton-Carabin C.C., Ropers M.H., Genot C. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: involvement of the interfacial layer // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* – 2014. – Vol.13, Is.5. – P.975-977.
- 37 Laredj-Bourezg F., Bolzinger M.A., Pelletier J., Rovere M.R., Smatti B., Chevalier Y. Pickering emulsions stabilised by biodegradable particles offer a double level of controlled delivery of hydrophobic drugs // *Materials science.* – 2013. – P.143-156.
- 38 Katepalli H. Formation and Stability of Emulsions: Effect of Surfactant-Particle Interactions and Particle Shape. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree. – Rhode Island, 2014. – 70 p.
- 39 Sadeghpour A., Pirolt F., Glatter O. Submicrometer-sized Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles with adsorbed oleic acid // *Langmuir.* – 2013. – Vol.29. – P.6004-6012.
- 40 Guillot S., Bergaya F., de Azevedo C., Warmont F., Tranchant J. F. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles // *Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol.333. – P.563-569.
- 41 Reger M., Sekine T., Hoffmann H. Pickering emulsions stabilized by amphiphile covered clays // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2012. – Vol.413. – P.25-32.
- 42 Wang S., He Y., Zou Y. Study of Pickering emulsion stabilization by mixed particles of silica and calcite // *Particuology.* – 2010. – Vol.8. – P.390-393.
- 43 Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO<sub>2</sub> // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2015. – №6. – С.102-104.
- 44 Koroleva M., Bidanov D., Yurtov E. Emulsions stabilized with mixed SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: mechanisms of stabilization and long-term stability // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2019. – Vol.21. – P.1536-1545.
- 45 Skale T., Stehl D., Hohl L., Kraume M., Drews A. Tuning Pickering emulsions for optimal reaction and filtration conditions // *Chemie Ingenieur Technik.* – 2016. – Vol.88. – P.1827-1832.
- 46 Stehl D., Hohl L., Hubner J., Lehman M., Kraume M., Schomaker R., Klitzing von R. Characteristics of Stable Pickering Emulsions under Process Conditions // *Chemie Ingenieur Technik.* – 2016. – Vol.88. – P.1806-1814.
- 47 Whitby C., Fornasiero D., Ralston J. Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions // *Colloid and Interface Science.* – 2009. – Vol.329, Is.1. – P.173-181.
- 48 Pichot R. Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants. PhD diss. – Birmingham, 2010. – 219 pp.
- 49 Binks B., Desforges A., Duff D. Synergistic stabilization of emulsions by a mixture of surface-active nanoparticles and surfactant // *Langmuir.* – 2007. – Vol.23, Is.3. – P.1098-1106.
- 50 Nesterenko A., Drelich A., Lu H. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2014. – Vol.457, Is.1. – P.49-57.
- 51 Katepalli H. Bose A. Response of surfactant stabilized oil-in-water emulsions to the addition of particles in an aqueous suspension // *Langmuir.* – 2014. – Vol.30, Is.43. – P.12736-12742.
- 52 Zhou J., Qiao X., Binks B. P., Sun K., Bai M., Li Y. Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Langmuir.* – 2011. – Vol.27. – P.3308-3316.
- 53 Zhou J., Wang L., Qiao X., Binks B. P., Sun K. Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2012. – Vol.367. – P.213-224.
- 54 Lin Z., Zhang Z., Li Y., Deng Y. Magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation // *Chemical Engineering Journal.* – 2016. – Vol.288. – P.305-311.
- 55 Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В. Стабилизация прямых эмульсий наночастицами SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *Коллоидный журнал.* – 2018. – №3. – С.300-307.
- 56 Yang H., Zhang H., Peng J., Zhang Y., Du G., Fang Yu. Smart magnetic ionic liquid-based Pickering emulsions stabilized by amphiphilic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Highly efficient extraction systems for water purification // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2017. – Vol.485. – P.213-222.
- 57 Fujii S., Okada M., Furuzono T. Hydroxyapatite nanoparticles as stimulus-responsive particulate emulsifiers and building block for porous materials // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – Vol.315. – P. 287-296.
- 58 Fujii S., Okada M., Sawa H., Furuzono T., Nakamura Y. Hydroxyapatite nanoparticles as particulate emulsifier: fabrication of



- hydroxyapatite-coated biodegradable microspheres // *Langmuir*. – 2009. – Vol.255. – P.9759-9766.
- 59 Okada M., Maeda H., Fujii S., Nakamura Y., Furuzono T. Formation of Pickering emulsions stabilized via interaction between nanoparticles dispersed in aqueous phase and polymer end groups dissolved in oil phase // *Langmuir*. – 2012. – Vol.28 – P.9405-9412.
- 60 Zhang M., Wang A., Li J., Song N., Song Y., He R. Factors influencing the stability and type of hydroxyapatite stabilized. Pickering emulsion // *Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol.70 – P.396-404.
- 61 Демина П. А., Букреева Т. В. Эмульсии Пикеринга, стабилизированные коммерческими наночастицами диоксида титана формы рутила и анатаза // *Российские нанотехнологии*. – 2018. – №7-8. – С.425-429.
- 62 Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena // *Surf Sci Rep*. – 2008. – Vol.63. – P.515-582.
- 63 Lan Y., Lu Y., Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications // *Nano Energy*. – 2013. – Vol.2. – P.1031-1045.
- 64 Lin S., Sun S., Shen K., Tan D., Zhang H., Dong F., Fu X. Photocatalytic microreactors based on nano TiO<sub>2</sub>-containing clay colloidosomes // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol.159. – P.42-49.
- 65 Lin S., Sun S., Wang K., Shen K., Ma B., Ren Y., Fan X. Bioinspired design of alcohol dehydrogenase@nano TiO<sub>2</sub> microreactors for sustainable cycling of NAD<sup>+</sup>/NADH coenzyme // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol.127, Is.2. – P.1-9.
- 66 Li Y.J., Duan R., Shi P.B., Qin G.G., Cryst J. Synthesis of ZnO Nanoparticles on Si Substrates Using a ZnS Source // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol.260. – P.309-315.
- 67 He Y. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano ZnO composite fibers // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol.249, Is.1-4. – P.1-6.
- 68 Wu W., Gao S., Tu W., Chen J., Zhang P. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles // *Particuology*. – 2010. – Vol.8, Is.5. – P.453-457.
- 69 Чудинова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесью ПАВ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 2014. – С.49-50.
- 70 Кузовкова А.А. Влияние условий синтеза на свойства гидрозоля оксида цинка // *Химическая технология*. – 2012. – №5. – С.268-271.
- 71 Ghosh P., Han G., De M., Kim C.K., Rotello V.M. Gold nanoparticles in delivery applications // *Advanced Drug Delivery*. – 2008. – Vol.60, Is.11. – P.1307-1315.
- 72 Kumar A., Ma H., Zhang X., Huang K.Y., Jin S.B., Liu J. Gold nanoparticles functionalized with therapeutic and targeted peptides for cancer treatment // *Biomaterials*. – 2012. – Vol.33, Is.4. – P.1180-1189.
- 73 Zhang N.N., Qiu H.X., Liu Y., Wang W., Li Y., Wang X.D. Fabrication of gold nanoparticle/graphene oxide nanocomposites and their excellent catalytic performance // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol.21. – P.11080-11083.
- 74 Tang M., Wang X., Wu F., Liu Y., Zhang S., Pang X., Li X., Qiu H. Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@polystyrene microspheres // *Carbon*. – 2014. – Vol.71. – P.238-248.
- 75 Yamanaka K., Nishino S., Naoe K., Imai M. Preparation of highly uniform Pickering emulsions by mercaptocarboxylated gold nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2013. – Vol.436. – P.18-25.
- 76 Larson-Smith K., Pozzo D.C. Pickering emulsions stabilized by nanoparticle surfactants // *Langmuir*. – 2012. – Vol.28. – P.11725-11732.
- 77 Tang M., Wu T., Xu X., Zhang L., Wu F. Factors that affect the stability, type and morphology of Pickering emulsion stabilized by silver nanoparticles/graphene oxide nanocomposites // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol.60. – P.118-129.
- 78 Zhai W., Li G., Yu P., Yang L., Mao L. Silver phosphate/carbon nanotube-stabilized pickering emulsion for highly efficient photocatalysis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol.465. – P.15183-15191.
- 79 Кузовкова, А.А. Композиции различного назначения на основе гидрозолей оксида цинка и металлического серебра // *Нанотехнологии и охрана здоровья*. – 2012. – Т.4, №2. – С.40-47.
- 80 Sharma G.R.S. Phytoassisted synthesis of magnesium oxide nanoparticles by Swertia chirayaita // *Journal of Taibah University for Sciences*. – 2017. – Vol.11. – P.471-477.
- 81 Sy P. M. Water/Oil Pickering Emulsion Stabilized by Magnesium Oxide Particles: A Potential System with Two Active Substances (Paracetamol and Griseofulvin) // *Open Journal of Biophysics*. – 2018. – Vol.8, Is.2. – P.68-84.
- 82 Briggs N. M., Weston J. S., Li B., Venkataramani D., Aichele C. P., Harwell J.H., Crossley S. P. Multiwalled Carbon Nanotubes at the Interface of Pickering Emulsions // *Langmuir*. – 2015. – Vol.31. – P.13077-13084.
- 83 Bornae A.H., Manteghian M., Rashidi A., Alaei M., Ershadi M. Oil-in-water Pickering emulsions stabilized with functionalized multi-walled carbon nanotube/silica nanohybrids in the presence of high concentrations of cations in water // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – Vol.20. – P.1720-1726.
- 84 Shen M., Resasco D. E. Emulsions stabilized by carbon nanotube-silica nanohybrids // *Langmuir*. – 2009. – Vol.25, Is.18. – P.10843-10851.

- 85 Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. Nanoparticle technology for heavy oil *in-situ* upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges // *Applied Energy*. – 2014. – Vol.133. – P.374-387.
- 86 Айдарова С., Тлеуова А., Шарипова А., Бектуганова Н., Григорьев Д., Миллер Р. Исследование полимеризационных в объеме эмульсий «масло в воде», содержащих в составе активный агент // *Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан*. – 2015. – №356. – С.5-13.
- 87 Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilized solely by colloidal particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol.102. – P.503-546.
- 88 Leal-Calderon F., Schmitt V. Solid-stabilized emulsions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2008. – Vol.13. – P.217-227.
- 89 Wu J., Guang-hui Ma. Recent studies of pickering emulsions: Particles make the difference // *Materials Science, Medicine*. – 2016. – Vol.16. – P.1-16.
- 90 Hong L., Jiang S., Granick S. Simple method to produce janus colloidal particles in large quantity // *Langmuir*. – 2006. – Vol.22. – P.9495-9499.
- 91 Thompson K.L., Williams M., Armes S.P. Colloidosomes: Synthesis, properties and applications // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol.447. – P.217-228.
- 92 Kang D.J., Bararnia H., Anand S. Synthesizing pickering nanoemulsions by vapor condensation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol.10. – P.21746-21754.

### References

- 1 Ngai T, Bon S (2015) Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. <https://doi.org/10.1039/9781782620143>
- 2 Pickering SU (1907) *J Chem Soc* 91:2001-2021. <http://doi.org/10.1039/CT9079102001>
- 3 Chevalier Y, Bolzinger MA (2013) *Colloid Surface A* 439:23-34. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- 4 Dickinson E (2010) *Curr Opin Colloid In* 15:40-49. <http://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.11.001>
- 5 Lagaly G, Reese M, Abend S (1999) *Appl Clay Sci* 14:83-103. [http://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00051-9](http://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00051-9)
- 6 Pokidko BV, Botin DA, Pletnev MYu (2013) *MITCT Bulletin [Vestnik MITHT]* 8(1):3-4. (In Russian)
- 7 Binks BP (2002) *Curr Opin Colloid In* 7:21-41. [http://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](http://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
- 8 Binks BP, Lumsdon SO (2000) *Phys Chem Chem Phys* 2:2959-2967. <http://doi.org/10.1039/B002582H>
- 9 Binks BP, Lumsdon SO (2001) *Langmuir* 17:4540-4547. <http://doi.org/10.1021/la0103822>
- 10 Zhang YZ, Su B, Ramakrishna S, Lim CT (2008) *Biomacromolecules* 9:136-141. <http://doi.org/10.1021/bm701130e>
- 11 Song X, Yang Y, Liu J, Zhao H (2011) *Langmuir* 27:1186-1191. <http://doi.org/10.1021/la103856h>
- 12 Yu D, Lin Z, Li Y (2017) *Food Chem* 227:298-304. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.092>
- 13 He Y.J. (2005) *Appl Surf Sci* 249:1-6. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.061>
- 14 Miesch C, Kosif I, Lee E, Kim J-K, Russell TP, Hayward RC, Emrick T (2012) *Angew Chem Int Edit* 51:145-149. <http://doi.org/10.1002/ange.201201675>
- 15 He J, Zhang Q, Gupta S, Emrick T, Russell TP, Thiagarajan P (2007) *Small* 3:1214-1217. <http://doi.org/10.1002/smll.200700055>
- 16 Babak VG (2008) *Russ Chem Rev* 77(8):683. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n08ABEH003794>
- 17 Duan L, Chen M, Zhou S, Wu L (2009) *Langmuir* 25:3467-3472. <http://doi.org/10.1021/la8041617>
- 18 Dickinson E (2012) *Trends Food Sci Tech* 24:4-12. <http://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.09.006>
- 19 Gould J, Vieira J, Wolf B (2013) *Food Funct* 9:1369-1375. <http://doi.org/10.1039/c3fo30181h>
- 20 Whitby CP, Anwar HK, Hughes J (2016) *J Colloid Interf Sci* 465:158-164. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.063>
- 21 Menon VB, Wasan DT (1988) *Colloid Surface* 29:7-27. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80169-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80169-0)
- 22 Tambe DE, Sharma MM (1994) *Adv Colloid Interfac* 52:1-63. [http://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80039-1](http://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80039-1)
- 23 Giermanska-Kahn J, Schmitt V, Binks BP, Leal-Calderon F (2002) *Langmuir* 18:2515-2518. <http://doi.org/10.1021/la0111809>
- 24 Qi F, Wu J, Sun G, Nan F, Ngai T, Ma G (2014) *J Mater Chem* 2:7605-7611. <http://doi.org/10.1039/c4tb01165a>
- 25 Tambe DE, Sharma MM (1993) *J Colloid Interf Sci* 157:244-253. <http://doi.org/10.1006/jcis.1993.1182>
- 26 Pawar AB, Caggioni M, Ergun R, Hartel RW, Spicer PT (2011) *Soft Matter* 7:7710-7716. <http://doi.org/10.1039/C1SM05457K>
- 27 Vignati E, Piazza R, Lockhart TP (2003) *Langmuir* 19:6650-6656. <http://doi.org/10.1021/la034264l>
- 28 Midmore BR (1999) *J Colloid Interf Sci* 213:352-359. <http://doi.org/10.1006/jcis.1999.6108>
- 29 Yang Y (2017) *Front Pharmacol* 20:1-20. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.023>
- 30 Binks B, Lumsdon S (2000) *Langmuir* 16:2539-2547. <http://doi.org/10.1021/la991081j>
- 31 Binks B, Lumsdon S (2000) *Langmuir* 16:3748-3756. <http://doi.org/10.1021/la991427q>
- 32 Zhou H, Shi T, Zhou X (2013) *Appl Surf Sci* 266:33-38. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.054>
- 33 Brunier B, Sheibat-Othman N, Chevalier Y, Bourgeat-Lami E (2016) *Langmuir* 32:112-124. <http://doi.org/10.1021/acs>

*langmuir.5b03576*

- 34 Ridel L, Bolzinger M-A, Gilon-Delepine N, Dugasc P-Y, Chevalier Y (2016) *Soft Matter* 12:7564-7576. <http://doi.org/10.1039/C6SM01465H>
- 35 Hohl L, Kraume M, Stehl D, Klitzing von R (2016) *Energ Fuel* 88:1815-1826. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.010>
- 36 Berton-Carabin CC, Ropers MH, Genot C (2014) *Compr Rev Food Sci F* 13:975-977. <http://doi.org/10.1111/1541-4337.12097>
- 37 Laredj-Bourezg F, Bolzinger MA, Pelletier J, Rovere MR, Smatti B, Chevalier Y (2013) *Mater Sci* 5:143-156. <http://doi.org/10.1039/9781849734639-00143>
- 38 Katepalli H (2014) *Formation and Stability of Emulsions: Effect of Surfactant-Particle Interactions and Particle Shape*. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Rhode Island, USA. P.70.
- 39 Sadeghpour A, Pirolto F, Glatter O (2013) *Langmuir* 29:6004-6012. <http://doi.org/10.1021/la4008685>
- 40 Guillot S, Bergaya F, de Azevedo C, Warmont F, Tranchant JF (2009) *J Colloid Interf Sci* 333:563-569. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.026>
- 41 Reger M, Sekine T, Hoffmann H (2012) *Colloid Surface A* 413:25-32. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.005>
- 42 Wang S, He Y, Zou Y (2010) *Particuology* 8:390-393. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.002>
- 43 Bidanov D, Palamchuk KV, Koroleva M, Yurtov E (2015) *Russ Chem Rev* 6:102-104. (In Russian)
- 44 Koroleva M, Bidanov D, Yurtov E (2019) *Phys Chem Chem Phys* 21:1536-1545. <http://doi.org/10.1039/C8CP05292A>
- 45 Skale T, Stehl D, Hohl L, Kraume M, Drews A (2016) *Chem-Ing-Tech* 88:1827-1832. <http://doi.org/10.1002/cite.201600099>
- 46 Stehl D, Hohl L, Hubner J, Lehman M, Kraume M, Schomaker R, Klitzing von R (2016) *Chem-Ing-Tech* 88:1806-1814. <http://doi.org/10.1002/cite.201600065>
- 47 Whitby C, Fornasiero D, Ralston J (2009) *J Colloid Interf Sci* 329:173-181. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.056>
- 48 Pichot R (2010). *Stability and Characterisation of Emulsions in the presence of Colloidal Particles and Surfactants*. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Birmingham, England. P.219.
- 49 Binks B, Desforgues A, Duff D (2007) *Langmuir* 23:1098-1106. <http://doi.org/10.1021/la062510y>
- 50 Nesterenko A, Drelich A, Lu H (2014) *Colloid Surface A* 457:49-57. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.044>
- 51 Katepalli H, Bose A (2014) *Langmuir* 30:12736-12742. <http://doi.org/10.1021/la502291q>
- 52 Zhou J, Qiao X, Binks BP, Sun K, Bai M, Li Y (2011) *Langmuir* 27:3308-3316. <http://doi.org/10.1021/la1036844>
- 53 Zhou J, Wang L, Qiao X, Binks BP, Sun K (2012) *J Colloid Interf Sci* 367:213-224. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.001>
- 54 Lin Z, Zhang Z, Li Y, Deng Y (2016) *Chem Eng J* 288:305-311. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.109>
- 55 Bidanov D, Palamchuk KV, Koroleva M, Yurtov E (2018) *Colloid J* 80(3):282-289. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18030080>
- 56 Yang H, Zhang H, Peng J, Zhang Y, Du G, Fang Yu (2017) *J Colloid Interf Sci* 485:213-222. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.023>
- 57 Fujii S, Okada M, Furuzono T (2007) *J Colloid Interf Sci* 315:287-296. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.071>
- 58 Fujii S, Okada M, Sawa H, Furuzono T, Nakamura Y (2009) *Langmuir* 25:9759-9766. <http://doi.org/10.1021/la901100z>
- 59 Okada M, Maeda H, Fujii S, Nakamura Y, Furuzono T (2012) *Langmuir* 28:9405-9412. <http://doi.org/10.1021/la3015964>
- 60 Zhang M, Wang A, Li J, Song N, Song Y, He R (2017) *Mater Sci Eng* 70:396-404. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.007>
- 61 Demina PA, Bukreyeva TV (2018) *Nanotechnologies in Russia* 7-8:425-429. <https://doi.org/10.1134/S1995078018040043>
- 62 Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) *Surf Sci Rep* 63:515-582. <http://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- 63 Lan Y, Lu Y, Ren Z (2013) *Nano Energy* 2:1031-1045. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>
- 64 Lin S, Sun S, Shen K, Tan D, Zhang H, Dong F, Fu X (2017) *Appl Clay Sci* 159:42-49. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.022>
- 65 Lin S, Sun S, Wang K, Shen K, Ma B, Ren Y, Fan X (2018) *Nanomaterials-Basel* 127:1-9. <http://doi.org/10.3390/nano8020127>
- 66 Li YJ, Duan R, Shi PB, Qin GG, Cryst J (2004) *J Cryst Growth* 260:309-315. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.041>
- 67 He Y (2005) *Appl Surf Sci* 249:1-6. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.061>
- 68 Wu W, Gao S, Tu W, Chen J, Zhang P (2010) *Particuology* 8:453-457. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.006>
- 69 Chudinova NN (2014) *Synthesis and colloidal-chemical characteristics of cosmetic emulsions stabilized with surfactant mixtures [Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесью ПАВ]* Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Moscow, Russia. P. 50. (In Russian)
- 70 Kuzovkova AA (2002) *Chemical Technology [Himicheskaya tekhnologiya]* 5:268-271. (In Russian)
- 71 Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Rotello VM (2008) *Adv Drug Deliver Rev* 60:1307-1315. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.016>
- 72 Kumar A, Ma H, Zhang X, Huang KY, Jin SB, Liu J (2012) *Biomaterials* 33:1180-1189. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.058>
- 73 Zhang NN, Qiu HX, Liu Y, Wang W, Li Y, Wang XD (2011) *J Mater Chem* 21:11080-11083. <http://doi.org/10.1039/C1JM12539G>
- 74 Tang M, Wang X, Wu F, Liu Y, Zhang S, Pang X, Li X, Qiu H (2014) *Carbon* 71:238-248. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.034>
- 75 Yamanaka K, Nishino S, Naoe K, Imai M *Colloid Surface A* (2013) 436:18-25. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.06.001>
- 76 Larson-Smith K, Pozzo DC (2012) *Langmuir* 28:11725-11732. <http://doi.org/10.1021/la301896c>
- 77 Tang M, Wu T, Xu X, Zhang L, Wu F (2014) *Mater Res Bull* 60:118-129. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.08.019>
- 78 Zhai W, Li G, Yu P, Yang L, Mao L (2015) *J Colloid Interf Sci* 465:15183-15191. <http://doi.org/10.1021/jp404456a>

- 79 Kuzovkova AA (2012) Nanotechnology and Health Protection [Nanotekhnologii i ohrana zdorov'ya] 2:40-47. (In Russian)
- 80 Sharma GRS (2017) Journal of Taibah University for Sciences 11:471-477. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.09.004>
- 81 Sy PM (2018) Open Journal of Biophysics 8:68-84. <http://doi.org/10.4236/ojbiphy.2018.82006>
- 82 Briggs NM, Weston JS, Li B, Venkataramani D, Aichele CP, Harwell JH, Crossley SP (2015) Langmuir 31:13077-13084. <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03189>
- 83 Bornae AH, Manteghian M, Rashidi A, Alaei M, Ershadi M (2013) J Ind Eng Chem 20:1720-1726. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.022>
- 84 Shen M, Resasco DE (2009) Langmuir 25:10843-10851. <http://doi.org/10.1021/la901380b>
- 85 Hashemi R, Nassar NN, Almao PP (2014) Appl Energ 133:374-387. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069>
- 86 Aidarova S, Tleuova A, Sharipova A, Bekturganova N, Grigoriyev D, Miller R (2015) Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan [Vestnik Natsional'noy akademii nauk Respubliki Kazakhstan] 4:5-13. (In Russian)
- 87 Aveyard R, Binks BP, Clint JH (2003) Adv Colloid Interfac 102:503-546. [http://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](http://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- 88 Leal-Calderon F, Schmitt V (2008) Curr Opin Colloid In 13:217-227. <http://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.09.005>
- 89 Wu J (2016) Mater Sci 16:1-16. <http://doi.org/10.1002/sml.201600877>
- 90 Hong L, Jiang S, Granick S (2006) Langmuir 22:9495-9499. <http://doi.org/10.1021/la062716z>
- 91 Thompson KL, Williams M, Armes SP (2015) J Colloid Interf Sci 447:217-228. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.058>
- 92 Kang DJ, Bararnia H, Anand S (2018) ACS Appl Mater Interfaces 10:21746-21754. <http://doi.org/10.1021/acsami.8b06467>