

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПЛЕНКИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ НА ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Нуштаева А.В.¹, Мельникова К.С.¹, Просвирнина К.М.¹, Нуштаева С.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, Россия (440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28), e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Были получены и охарактеризованы несимметричные пленки твердых частиц на поверхности вода/масло. Такая пленка образуется самопроизвольно при контакте с поверхностью твердых частиц с «подходящим» краевым углом. Для получения межфазных пленок твердых частиц использовали кремнезем, модифицированный гексиламином или бромидом цетилтриметиламмония (СТАВ) методом адсорбции из раствора. Другой тип используемого твердого стабилизатора – гидроксид алюминия, модифицированный стеариновой кислотой. Закрепление твердых частиц на межфазной поверхности вода/масло приводило к формированию «морщинистой» матовой межфазной пленки. Подобный «морщинистый» слой образуется при достаточной концентрации частиц и большой степени гидрофобизации их поверхности, когда энергия смачивания частиц водой велика, и частицы самопроизвольно закрепляются на поверхности вода/масло в очень большом количестве. Экспериментально подтверждено, что адсорбция твердых частиц приводит к снижению межфазного натяжения в присутствии частиц $\sigma_{ow(p)}$ по сравнению с натяжением вода/масло без частиц σ_{ow} . Понижение межфазного натяжения $\Delta\sigma = \sigma_{ow} - \sigma_{ow(p)}$ было значительным: величина $\Delta\sigma$ составила 15-25 мН/м в зависимости от краевого угла θ . Причем максимум на кривой $\Delta\sigma(\theta)$ коррелирует с областью максимально устойчивых эмульсий.

Ключевые слова: межфазные слои, твердые частицы, пленки.

ASYMMETRIC FILMS OF SOLID PARTICLES ON THE LIQUID SURFACE

Nushtaeva A.V.¹, Melnikova K.S.¹, Prosvirina K.M.¹, Nushtaeva S.A.¹

¹Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia (440028, Penza, G.Titov str., 28), e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Asymmetric films of solid particles have been obtained on the oil/water interface. Such a film is formed spontaneously by contact of the interface and the solid particles with "good" contact angle. Silica modified by adsorption of hexylamine or cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was used for forming of interfacial films of solid particles. Other type of used solid stabilizer was aluminum hydroxide modified by stearic acid. Attachment of solids on the oil/water interface led to the formation of "wrinkled" matte interfacial film. Such "wrinkled" layer was formed at a sufficient concentration of particles and a high degree of hydrophobization of their surface. Then the energy of wetting of the particles by water is high enough, and the particles are attached spontaneously at the interface in very large quantities. Experiments confirmed that adsorption of solids leads to a reduction of interfacial tension in the presence of particles $\sigma_{ow(p)}$ in comparison with the tension σ_{ow} without the particles. Decrease in the interfacial tension $\Delta\sigma = \sigma_{ow} - \sigma_{ow(p)}$ was significant: value $\Delta\sigma$ was equal to 15-25 mN/m on depend on the contact angle θ . Moreover, maximum on the curve $\Delta\sigma(\theta)$ is correlated with the area of maximum stable emulsions.

Keywords: interfacial layers, solid particles, films.

Для защиты эмульсий и пен от коалесценции и в итоге от полного разрушения используются три типа стабилизаторов: поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (ВМС) и твердые частицы. Последние представляют собой нано- или микродисперсные нерастворимые порошки. Твердые частицы самостоятельно или в комплексе ПАВ и ВМС в последнее время часто применяют для стабилизации эмульсий и пен, потому что, во-первых, это позволяет снизить потребление синтетических и токсичных ПАВ, и, во-вторых, открывает широкие перспективы для создания новых материалов на основе эмульсий и пен, стабилизированных твердыми частицами.

Многие обзорные и исследовательские работы [2; 3; 5-7 и др.] характеризуют факторы, от которых зависит стабильность эмульсий и пен в случае твердых стабилизаторов:

- прочное закрепление отдельной твердой частицы на межфазной поверхности (по аналогии с ПАВ называемое адсорбцией частиц);
- образование плотного межфазного (адсорбционного) слоя частиц;
- стерическое или электростатическое отталкивание между адсорбционными слоями;
- капиллярное давление в пленке, стабилизированной твердыми частицами;
- механическая прочность и упругость сетки-структуры в дисперсионной среде.

Межфазный (адсорбционный) слой твердых частиц представляет собой сферическую пленку на поверхности капель в эмульсиях (или пузырей в пенах). А также пленкой (эмульсионной или пенной) называется жидкостная прослойка между каплями (или пузырями) в концентрированных эмульсиях и пенах, где непрерывная фаза (или дисперсионная среда) представляет собой систему пленок, каналов и узлов. Фактически устойчивость этих пленок (как поверхностных, так и эмульсионных, пенных) определяет защиту капель или пузырей от коалесценции.

Пленки, полученные вне реальных эмульсий и пен, называются модельными (а также свободными или изолированными). Изучение свойств свободных пленок позволяет понять и предсказать поведение реальных эмульсий и пен.

В данной работе были получены и охарактеризованы несимметричные пленки на поверхности вода/масло. Такая пленка образуется самопроизвольно при контакте с поверхностью твердых частиц с «подходящим» краевым углом [2; 3; 6; 7].

1. Материалы и методы

Для получения межфазных пленок твердых частиц использовали кремнезем SiO_2 : 1) аэросил марки А-380, который представляет собой порошок с удельной площадью поверхности $380 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером исходных частиц 7 нм , агрегированных (радиус агрегатов 40 нм); 2) кремнезем S-3, синтезированный методом гидролиза в спиртовой среде (радиус частиц 270 нм); 3) золь Ludox HS-40 (Merck).

Для диспергирования порошка кремнезема или разбавления золя использовалась дистиллированная вода. Поверхность кремнезема модифицировали гексиламином или бромидом цетилтриметиламмония (СТАВ) методом адсорбции из раствора.

Другой тип используемого твердого стабилизатора – гидроксид алюминия, полученный методом выщелачивания раствора AlCl_3 и поверхностно-модифицированный стеариновой кислотой (модификация протекает непосредственно на поверхности контакта водной дисперсии гидроксида алюминия с раствором стеариновой кислоты (HSt) в органическом растворителе) [7].

В качестве фазы масла применяли октан, гептан (Merck) или дизельное топливо.

Размер агрегатов, образуемых частицами кремнезема, определяли методом характеристической мутности золя [1].

Межфазный адсорбционный слой твердых частиц получали следующим образом. В стеклянный химический стаканчик или кювету наливали сначала водную фазу с твердыми частицами, помещали в нее заизолированный металлический стержень, сверху осторожно по стенке наслаивали фазу масла с помощью пипетки. Стаканчик накрывали крышкой и помещали на магнитную мешалку на 30-60 мин. Скорость вращения стержня подбирали таким образом, чтобы поддерживать твердые частицы во взвешенном состоянии, но не допускать перемешивания воды и масла. При достаточной гидрофобизации твердые частицы самопроизвольно закрепляются на поверхности вода/масло. Адсорбционный слой оставляли на 24 ч для повышения прочности.

Межфазное натяжение измеряли двумя способами: методом взвешивания рамки с пленкой или методом счета капель [2]. Степень гидрофобности кремнезема оценивали по величине краевого угла θ избирательного смачивания, измеренного методом сидячей капли [9] или методом вытягивания шара [2].

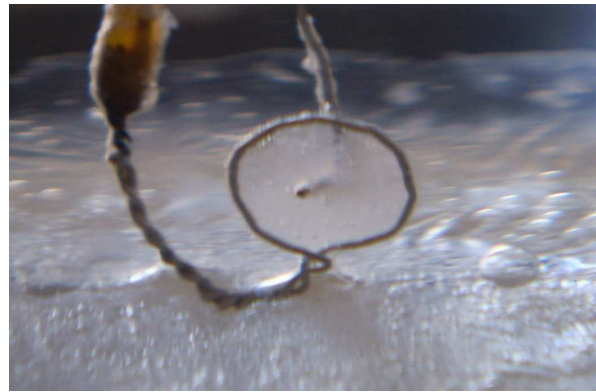
2. Результаты и обсуждение

2.1. Поверхность межфазной пленки

Твердые частицы самопроизвольно закреплялись на поверхности вода/масло. В ряде случаев (Ludox + СТАВ; аэросил + гексилламин) образовывалась матовая «морщинистая» поверхность (рис. 1). При увеличении на такой поверхности можно было рассмотреть агрегаты частиц. Подобный «морщинистый» межфазный слой образуется при достаточной концентрации частиц и большой степени гидрофобизации их поверхности, когда энергия смачивания частиц водой велика, и частицы самопроизвольно закрепляются на поверхности вода/масло в очень большом количестве. В результате площадь поверхности вода/масло, включающей адсорбированные частицы, увеличивается. Это заставляет поверхность собираться в складки. Возможно образование как однослойной, так и многослойной структуры. Чем более гидрофобны частицы, тем больше вероятность многослойности адсорбционного слоя. При этом создается стерический барьер для десорбции частиц.



(a)



(б)

Рис. 1. «Морщинистая» межфазная пленка частиц аэросила, модифицированного гексиламином, на поверхности раздела вода / декан (а); модельная пленка воды-в-масле, полученная методом вытягивания рамки через поверхностный слой (б).



Рис. 2. Поверхность оливковое масло / водный раствор яичного альбумина

Такая же «морщинистая» поверхность образуется из протеинов: например, при денатурации белка на поверхности вскипяченного молока или при адсорбции протеинов на поверхности раздела масло/водный раствор альбумина (рис. 2). Время формирования межфазного слоя твердых частиц варьировало от нескольких минут для частиц, образующих агрегаты нанометрических размеров (Ludox) до 5-10 часов для агрегатов микрометрического размера (S-3), а также уменьшалось при возрастании гидрофобности частиц. При контакте водной дисперсии гидроксида алюминия и раствора стеариновой кислоты в масле межфазный слой

2.2. Межфазное натяжение вода / масло в присутствии твердых частиц

С точки зрения термодинамики неустойчивость дисперсных систем связана, прежде всего, с избытком поверхностной свободной энергии. Также и в эмульсиях и пенах, стабилизированных твердыми частицами: величина межфазного натяжения (удельной избыточной поверхностной энергии) вода/масло σ_{ow} или вода/воздух σ_w является важным фактором, влияющим на прочность закрепления частиц нерастворимых стабилизаторов на поверхности, на образование новых капель или пузырей и на капиллярное давление в пленках [2; 7].

Межфазное натяжение в присутствии твердых частиц - $\sigma_{ow(p)}$ и $\sigma_{w(p)}$ - измеряют обычно методом взвешивания рамки с пленкой или методом висючей капли. В наших

экспериментах было обнаружено, что время формирования капли должно быть не менее 20–30 мин, для того чтобы частицы «успевали» адсорбироваться.

Рис. 3 иллюстрирует величину понижения межфазного натяжения $\Delta\sigma = \sigma_{ow} - \sigma_{ow(p)}$ вода/масло, возникающего вследствие адсорбции твердых частиц (кремнезем + СТАВ; метод взвешивания рамки, температура 25 °С), в зависимости от краевого угла θ . Здесь угол θ был рассчитан как среднее арифметическое между углами натекания и оттекания водной фазы.

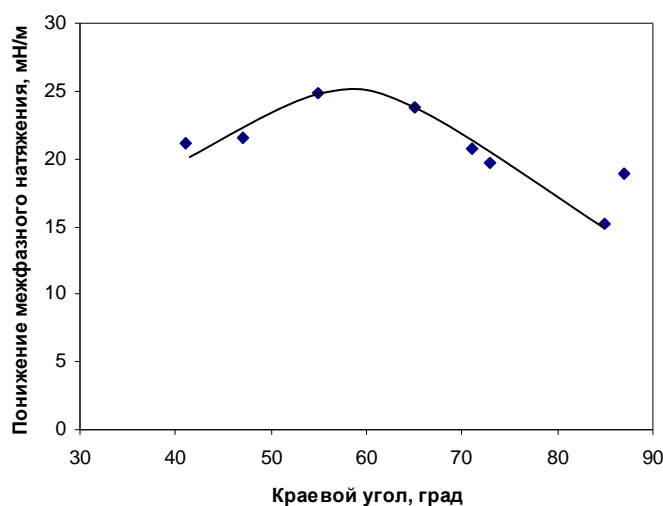


Рис. 3. Зависимость понижения межфазного натяжения в присутствии твердых частиц от угла их избирательного смачивания

Как видно из рисунка, понижение было значительным: величина $\Delta\sigma$ составила 15–25 мН/м в зависимости от угла θ . Причем на кривой $\Delta\sigma(\theta)$ имеется максимум, соответствующий примерно 60°. В то же время максимальная устойчивость эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, была обнаружена в области равновесных краевых углов 55–70° (кремнезем + СТАВ [3; 7]), 60–80° (молотое стекло + октадециламмония хлорид [8]).

Абсолютная величина $\sigma_{ow(p)}$ составила 0,40–0,56 от значения σ_{ow} (для кремнезема + СТАВ) и 0,35–0,80 (для $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HSt}$).

На рис. 4а представлены эмпирические изотермы межфазного натяжения вода/масло $\sigma_{ow(p)}$ (на границе декан/золь с остаточной концентрацией СТАВ, равновесной с адсорбционным слоем на поверхности кремнезема) и σ_{ow} на границе раствор СТАВ/декан (до адсорбции на частицах), полученные методом счета капель. На рис. 4б показаны подобные изотермы для границы вода/воздух, построенные нами по экспериментальным данным исследовательской группы Гонзенбаха [5]. Интересно, что, даже сравнивая натяжение при более высокой концентрации ПАВ (сплошная линия) и натяжение в системе золь/масло или золь/воздух, содержащей остаточное после адсорбции количество ПАВ, мы обнаружили

понижение натяжения в присутствии твердых частиц, несмотря на то что свободного ПАВ в этом случае значительно меньше.

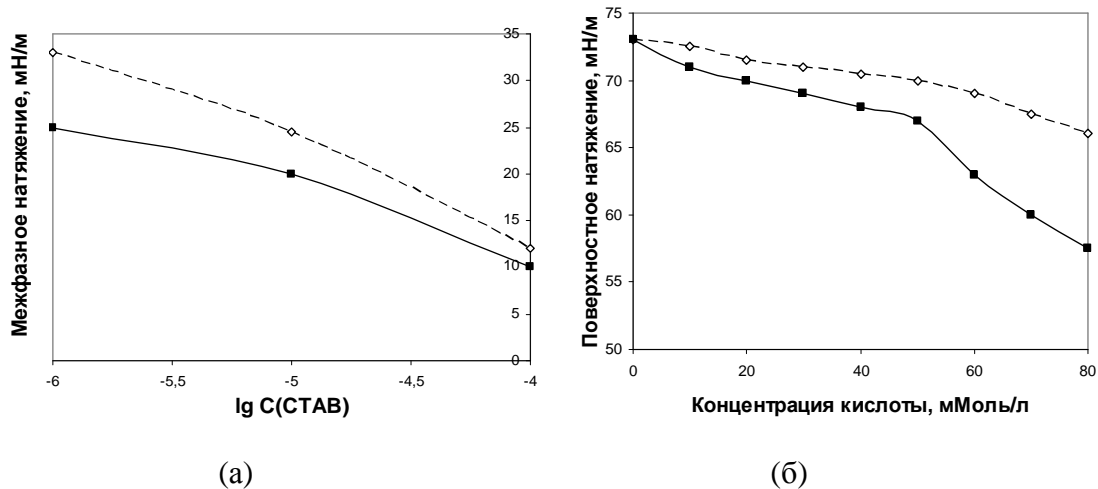


Рис. 4. Изотермы межфазного натяжения вода/декан (а) и вода/воздух (б).

Пунктирная линия – σ_{ow} в отсутствие частиц: раствор СТАВ (а) или бутиловой кислоты (б). Сплошная линия – $\sigma_{ow(p)}$ в присутствии частиц: 2 % (масс.) золь людокс + СТАВ (а) или 35 % (об.) суспензия Al_2O_3 + бутиловая кислота (б). В обоих случаях натяжение измерено методом счета капель при температуре 25 °С.

Таким образом, адсорбция твердых частиц приводит к снижению межфазного натяжения. В работе [5] обнаружено уменьшение поверхностного натяжения водных 35%-ных (об.) суспензий Al_2O_3 (модификация бутиловой кислотой), SiO_2 (с гексиламином) в результате адсорбции твердых частиц.

Следует отметить, что иногда обнаруживается, наоборот, некоторое увеличение $\sigma_{ow(p)}$ по сравнению с σ_{ow} , или они равны [10]. Причиной этого является низкая степень покрытия капли твердыми частицами вследствие малой концентрации частиц (0,01-1% в [10]), значения краевого угла около 0° или 180° или же слишком быстрого формирования капли, когда частицы не успевают адсорбироваться.

Теоретически уменьшение межфазного натяжения в присутствии твердых частиц объясняется тем, что частицы занимают часть поверхности вода/масло с более высоким значением свободной энергии Гиббса.

Заключение

Закрепление твердых частиц на межфазной поверхности вода/масло приводило к формированию «морщинистой» матовой межфазной пленки. Экспериментально подтверждено, что адсорбция твердых частиц приводит к снижению межфазного натяжения.

Максимальное снижение межфазного натяжения коррелирует с максимальной устойчивостью эмульсий, стабилизированных твердыми частицами.

Список литературы

1. Григоров О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина, К.П. Тихомолова, Д.А. Фридрихсберг, Ю.М. Чернобережский. - М. : Химия, 1964. - 331 с.
2. Нуштаева А.В. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами : монография. - М. : Инфра-М, 2014. - 160 с.
3. Aveyard R., Binks B.P., Clint J. Emulsions stabilized by solely colloidal particles. - *Adv. Colloid Interface Sci.* . - 2003. - V. 100-102. - P. 503-546.
4. Clayton W. *The Theory of Emulsions and Their Technical Treatment.* - London: J. & A. Churchill Ltd, 1943. - 492 p.
5. Gonzenbach U.T., Studart R.R., Tervoort E., Gauker L.J. Ultrastable particle-stabilised foams, *Angew // Chem. Int. Ed. Engl.* . - 2006. - V. 43. - P. 3526-3530.
6. Horozov T.S., Aveyard R., Clint J., Neumann B. Particle zips: vertical emulsion films with particle monolayers at their surfaces. - *Langmuir.* - 2005. - V. 21. - P. 2330-2341.
7. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Emulsion stabilized by solid particles: influence of the capillary pressure // *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*, D.N. Petsev (ed.) . - Amsterdam, Elsevier, 2004. - P. 641-676.
8. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. *Physicochemical aspects and applications.* - Amsterdam, Elsevier, 2000. - 391 p.
9. Nushtaeva A.V. Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* - 2014. - V. 451. - P. 101-106.
10. Vignati E., Piazza R., Lockhart T.P. Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. - *Langmuir.* - 2003. - V. 19. - P. 6650-6656.

Рецензенты:

Вилкова Н.Г., д.х.н., профессор кафедры физики и химии ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза;

Демьянова В.С., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой инженерной экологии ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза.