

УДК 544.773

ТВЕРДЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Нусштаева А.В., Вилкова Н.Г.

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
Пенза, e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru, kpyotr10@pguas.ru

Рассматриваются факторы стабилизации эмульсий и пен твердыми частицами: энергии адсорбции отдельной частицы на межфазной поверхности вода/масло (или вода/воздух); капиллярное давление в пленке, стабилизированной твердыми частицами; отталкивание между адсорбционными слоями твердых частиц; механическая прочность и упругость сетки-структуры, образуемой твердыми частицами в дисперсионной среде. Рассматриваются свойства твердых частиц, которые определяют их способность стабилизировать дисперсные системы. Коллоидные частицы могут использоваться в качестве твердых эмульгаторов и пенообразователей, если они обладают определенными свойствами: радиус частиц от 250 нм до 100 мкм; оптимальное значение краевого угла $\theta_e = 60-85^\circ$ (для прямых эмульсий масла в воде (М/В), $\theta_e = 95-120^\circ$ (для обратных эмульсий воды в масле (В/М)) и $\theta_e = 40-50^\circ$ для пен. Образование пространственной коагуляционной структуры из частиц в водной среде также способствует повышению устойчивости эмульсий и пен, полученных из такой дисперсии. Представлен обзор исследований перспектив применения твердых частиц для стабилизации указанных дисперсных систем.

Ключевые слова: твердые частицы, эмульсии, пены, устойчивость

SOLID STABILIZERS OF DISPERSE SYSTEMS: PROPERTIES AND APPLICATION

Nushtaeva A.V., Vilkova N.G.

Penza state university of architecture and building, Penza,
e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru, kpyotr10@pguas.ru

The factors of stabilization of emulsions and foams by solid particles are considered: the adsorption energy of a single particle at the interface of water/oil (or of water/air); the capillary pressure in the film stabilized by solid particles; repulsion between adsorption layers of solids; mechanical strength and elasticity of net-structure formed by the solid particles in the continuous phase. The properties of solid particles which determine their ability to stabilize dispersions are considered. Colloidal particles can be used as emulsifiers and foaming agents when they are characterized by certain properties: particle radius should be in the range of 250 nm to 100 microns; the optimal value of the contact angle $\theta_e = 60-85^\circ$ (for oil-in-water emulsions (O/W) and foams), $\theta_e = 95-120^\circ$ (for water-in-oil emulsions (W/O)) and $\theta_e = 40-50^\circ$ for foams. Formation of a dimensional coagulation net-structure of the particles in an aqueous phase also promotes the stability of emulsions and foams prepared from such dispersions. Overview of investigations of prospects of using of solid-stabilized dispersed systems.

Keywords: solid particles, emulsions, foams, stability

Тонкодисперсные нерастворимые порошки представляют собой особый класс стабилизаторов дисперсных систем, в первую очередь эмульсий и пен. Твердыми стабилизаторами являются частицы глины, уголь, кремнезем, стекло, оксиды, гидроксиды и нерастворимые соли многих металлов. Частицы твердого вещества адсорбируются на поверхности вода/масло (или вода/воздух), образуя межфазный (адсорбционный) слой, защищающий капли эмульсии (или пузыри пены) от коалесценции.

Стабилизация эмульсий (или пен) твердыми частицами обеспечивается следующими факторами [3-6; 9; 10; 12-17]:

- 1) прочная адсорбция частиц и образование плотного межфазного слоя частиц на поверхности капель (или пузырей);
- 2) капиллярное давление в эмульсионной (или пенной) пленке, стабилизированной твердыми частицами;
- 3) стерическое или электростатическое отталкивание между адсорбционными слоями;

- 4) механическая прочность и упругость сетки-структуры, образуемой твердыми частицами в дисперсионной среде.

Образование плотного слоя частиц напрямую связано с энергией адсорбции (или энергией закрепления) отдельной частицы на межфазной поверхности [4; 11]:

$$\Delta G = \pi R^2 \sigma (1 \pm \cos \theta)^2, \quad (1)$$

где R – радиус частиц; σ – межфазное натяжение; θ – краевой угол, который образует межфазная поверхность вода/масло (или вода/газ) при контакте с твердой частицей.

Устойчивость пленок, стабилизированных твердыми частицами, определяется капиллярным давлением P_σ [13-16]:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma \cdot \cos(\theta + \alpha)}{R \cdot (1 - \cos \alpha) + b_{\min}}, \quad (2)$$

где α – угол, связанный с толщиной водной прослойки пленки; $b_{\min}$ – минимальный радиус порового пространства. Формулы капиллярного давления, полученные различными методами, приведены в [9; 10; 13; 16; 19].

Если твердые частицы в дисперсионной среде образуют сетку-структуру, включающую адсорбционные слои, то упруго-механические свойства этой структуры являются дополнительным (иногда определяющим [1]) фактором стабилизации эмульсий и пен.

Анализ ур. (1) и (2) показывает, что стабилизирующие свойства в первую очередь зависят от радиуса R и угла смачивания θ твердых частиц.

1. Характеристика твердых частиц

1.1. Размер частиц и степень коагуляции

Чем меньше радиус частицы, тем меньше энергия адсорбции, которая выражает прочность закрепления частицы на межфазной поверхности. Поэтому слишком маленькие частицы не закрепляются на поверхности.

Экспериментально показано, что частицы размером менее 100 нм закрепляются на поверхности вода/масло только в агрегированном виде. Например, частицы полистирена с радиусом $R = 120\text{--}220$ нм или кремнезема с диаметром 12 нм закреплялись на межфазной поверхности только в присутствии ПАВ-модификатора (цетилтриметиламмония бромида) или электролита (NaCl) в количестве, соответствующем критической концентрации коагуляции, или при значении $\text{pH} = 2\text{--}3$ водной фазы (точка нулевого заряда частиц), когда частицы образуют агрегаты радиусом примерно 250 нм в диаметре [8].

Не агрегированные частицы радиусом $R = 270$ нм (кремнезем в [13; 20]) или $R = 500$ нм (полистирол в [8]) прочно адсорбировались на границе вода/масло, образуя монослой на поверхности эмульсионных капель.

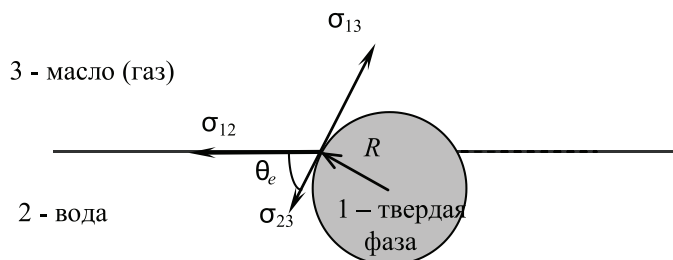
С другой стороны, чем больше радиус частицы, тем больше дефектов в упаковке частиц на межфазной поверхности, и тем

меньше величина капиллярного давления P_σ в пленке. Поэтому в случае относительно крупных частиц эмульсии и пены становятся грубодисперсными и неустойчивыми. К тому же очень крупные частицы не будут удерживаться на поверхности из-за действия силы тяжести. Так, например, при $\sigma = 30$ мН/м, $\theta = 90^\circ$ и плотности воды 1 г/см^3 влияние гравитации становится существенным и может превышать энергию закрепления частицы на поверхности при $R \geq 100$ мкм. Экспериментально подтверждено, что частицы такого размера не закрепляются на межфазной поверхности (вода/воздух) [1].

Агрегация отдельных наночастиц способствует и часто предшествует адсорбции их на поверхности. Поэтому условия, при которых дисперсии кремнезема или глины характеризуются повышенной мутностью, соответствуют условиям получения высокоустойчивой эмульсии [3; 22]. Связь агрегации частиц и эмульсионной стабильности объясняется повышенными реологическими характеристиками межфазных пленок [1].

1.2. Краевой угол

Устойчивое положение твердой сферической частицы на поверхности раздела двух фаз определяется равновесным краевым углом θ_e (рисунок). Чтобы оценить эффективность энергии закрепления, ее обычно сравнивают с кинетической энергией броуновского движения. Так, например, для частицы радиусом $R = 10$ нм и углом $\theta \sim 90^\circ$ энергия закрепления на поверхности с межфазным натяжением $\sigma = 30$ мН/м равна $\Delta G = 2,5 \times 10^3 kT$ ($T = 298^\circ\text{K}$). А для $R = 1$ мкм и $\sigma = 30$ мН/м энергия ΔG составляет $10^7 kT$. Это указывает на то, что частицы легко адсорбируются на межфазной поверхности и тепловой энергии явно не достаточно для того, чтобы переместить их в объемную фазу.



*Положение сферической частицы на межфазной поверхности:
 R – радиус частицы; θ_e – равновесный краевой угол; σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} – межфазное натяжение на границе твердая частица/вода, частица/масло (или газ) и вода/масло (или вода/газ) соответственно*

Во многих работах отмечена корреляция между значением равновесного краевого угла θ_e твердых эмульгаторов и типом,

дисперсностью и устойчивостью эмульсий [4; 5; 9; 11-17; 20] и пен [21; 22]. Гидрофильные частицы с краевым углом $\theta_e < 90^\circ$

(например, оксиды металлов, кремнезем) формируют прямые эмульсии и пены, а гидрофобные с углом $\theta_e > 90^\circ$ (например, уголь, графит) – обратные эмульсии. Устойчивость повышается при значениях θ_e , близких к 90° , но не равных 90° . Экспериментально найдено [11; 13], что для прямых эмульсий оптимальным значением краевого угла θ_e является $60\text{--}85^\circ$, а устойчивые обратные эмульсии получают при углах θ_e в диапазоне $95\text{--}120^\circ$. При θ_e в области $0\text{--}20$ и $160\text{--}180^\circ$ получаются эмульсии (или пены) грубодисперсные и крайне неустойчивые.

Устойчивые пены образуются при значении краевого угла θ_e , равное $40\text{--}50^\circ$ [21; 22].

Концентрация частиц должна быть достаточной для формирования сплошного слоя. При малых концентрациях эмульсии разрушаются в гравитационном поле за несколько часов, а пены – послойно в течение нескольких минут. С другой стороны, минимальная концентрация частиц зависит от краевого угла. Например, при малых углах $\theta < 20^\circ$ и $R = 70$ мкм требуется до 60 % твердой фазы для получения устойчивых эмульсий М/В, а при значении $\theta = 80^\circ$ и таких же размерах частиц достаточно около 1 % твердой фазы [11; 13].

2. Применение

Применение твердых эмульсий и пен, стабилизированных твердыми частицами, связано с их особыми свойствами: они обладают чрезвычайно высокой устойчивостью в отношении коалесценции и необычным реологическим поведением, которое связано с жесткостью и упругостью адсорбционных слоев частиц.

При добыче и транспортировке нефти происходит образование нефтяных эмульсий, в которых стабилизаторами являются нерастворимые соли, гидроксиды металлов, а также коллоидная глина. Битумные эмульсии и мастики на твердых эмульгаторах (глины, цемент, оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , асфальтены [22]) широко применяются в дорожном строительстве.

Из капель эмульсии, стабилизированных твердыми частицами, получают микрометрические полые кластеры (коллоидные кристаллы или коллоидосомы) [7; 18]. Коллоидосомы предлагается использовать для транспорта лекарств, которые заключают либо в полую капсулу, либо в каплю жидкости, стабилизированную твердыми частицами.

Одним из перспективных направлений применения твердых эмульгаторов является очистка сточной воды от органических загрязнений (нефть, нефтепродук-

ты). Патент [2] описывает способ получения пористого сорбента на основе оксида кремния.

Заключение

Анализ исследований твердых гидрофобных стабилизаторов различных по свойствам дисперсных систем позволил не только определить основные факторы устойчивости пен и эмульсий, но и установить оптимальные значения радиусов и краевых углов смачивания частиц на различных границах раздела фаз. Данная информация открывает широкие перспективы использования этого нового класса стабилизаторов для различных технологий получения материалов с новыми свойствами, а также для очистки воды от органических загрязнений.

Список литературы

1. Вилкова Н.Г., Еланева С.И., Кругляков П.М., Дорчина О.В. Влияние структурообразования на свойства пен, стабилизированных твердыми частицами // Региональная Архитектура и Строительство. – 2010. – № 2. – С. 20–30.
2. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Способ получения сорбента для удаления углеводородной пленки с поверхности воды // Патент РФ № :2496573. <http://bankpatentov.ru/node/426217>.
3. Abend S., Lagaly G. Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents // Clay Minerals. – 2001. Vol. 36. – P. 557–570.
4. Aveyard R., Binks B.P., Clint J. Emulsions stabilized by solely colloidal particles // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 100–102. – P. 503–546.
5. Binks B.P., Lumsdon S.O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 8622–8631.
6. Binks B.P., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // Nature Materials. – 2006. – Vol. 5. – P. 865–869.
7. Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nicolaidis M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles // Science. – 2002. – Vol. 298. – P. 1006–1009.
8. Hassander H., Johansson B., Törnell B. The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles // Colloids and Surfaces. – 1989. – Vol. 40. – P. 93–105.
9. Horosov T.S., Aveyard R., Clint J., Neumann B. Particle zips vertical emulsion films with particle monolayers at their surfaces // Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – P. 2330–2341.
10. Kaptey G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – Vol. 282–283. – P. 387–401.
11. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications // Amsterdam, Elsevier. – 2000. – 391 p.
12. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Effect of stretching a solid particle stabilized emulsion film on its capillary pressure // Colloid J. – 2008. – Vol. 70. – № 3. – P. 278–273.
13. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Emulsion stabilized by solid particles: influence of the capillary pressure / in: Emulsions: Structure, Stability and Interactions, D.N. Petsev (ed.). Amsterdam, Elsevier. – 2004. – P. 641–676.
14. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Investigation of the influence of capillary pressure on stability of a thin layer emul-

sion stabilized by solid particles // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2005. – Vol. 263. – P. 330–335.

15. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Phase inversion in emulsions stabilised by solid particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 108–109. – P. 151–158.

16. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. The capillary pressure in the thinning emulsion films stabilized with solid spherical particles // *Colloid J.* – 2003. – Vol. 65. – № 3. – P. 374–382.

17. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V., Vilkova N.G. Experimental investigation of the capillary pressure influence on breaking of emulsions stabilized by solid particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 276. – P. 465–474.

18. Mao Zh., Xu H., Wang D. Molecular mimetic self-assembly of colloidal particles // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – Vol. 20. – № 7. – P. 1053–1074.

19. Mason G., Morrow N.R. Effect of contact angle on capillary displacement curvature in pore throats foamed by spheres // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – Vol. 168. – P. 130–141.

20. Nushtaeva A.V., Kruglyakov P.M. Investigation of model emulsion films stabilized by solid particles: thickness of films, their stability, and interfacial tension // *Colloid J.* – 2004. – Vol. 66. – № 4. – P. 456–465.

21. Vilkova N.G., Elaneva S.I., P.M. Kruglyakov, Karakashev S.I. Foam films stabilized by solid particles // *Mendelev Commun.* – 2011. – Vol. 21. – P. 344–345.

22. Vilkova N.G., Elaneva S.I., Karakashev S.I. The hexylamine concentration influence on the properties of the foams and foam films stabilized by Ludox // *Mendelev Commun.* – 2012. – Vol. 22. – P. 227–228.

23. Yan N., Gray M.R., Masliyah J.H. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects*. – 2001. – Vol. 193. – P. 97–107.

References

1. Vilkova N.G., Elaneva S.I., Kruglyakov P.M., Dorchi-na O.V. Vliyaniye strukturoobrazovaniya na svoystva pen stabilizirovannykh tverdyimi chastitsami // *Regionalnaya arkhitektura i stroitelstvo*. 2010. no. 2. 20–30.

2. Vilkova N.G., Elaneva S.I. Sposob polucheniya sorbenta dlya udaleniya uglevodorodnoi plenki s poverhnosti vody // *Patent RF no. 2496573*. <http://bankpatentov.ru/node/426217>.

3. Abend S., Lagaly G. Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents // *Clay Minerals*. 2001. Vol. 36. pp. 557–570.

4. Aveyard R., Binks B.P., Clint J. Emulsions stabilized by solely colloidal particles // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 100–102. P. 503–546.

5. Binks B.P., Lumsdon S.O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 8622–8631.

6. Binks B.P., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // *Nature Materials*. 2006. Vol. 5. P. 865–869.

7. Dinsmore A.D., Hsu M.F., Nicolaidis M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles // *Science*. 2002. Vol. 298. P. 1006–1009.

8. Hassander H., Johansson B., Törnell B. The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles // *Colloids and Surfaces*. 1989. Vol. 40. P. 93–105.

9. Horosov T.S., Aveyard R., Clint J., Neumann B. Particle zips vertical emulsion films with particle monolayers at their surfaces // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 2330–2341.

10. Kaptey G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. Vol. 282–283. P. 387–401.

11. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam, Elsevier, 2000. 391 p.

12. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Effect of stretching a solid particle stabilized emulsion film on its capillary pressure // *Colloid J.* 2008. Vol. 70. no. 3. P. 278–273.

13. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Emulsion stabilized by solid particles: influence of the capillary pressure / in: *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*, D.N. Petsev (ed.). Amsterdam, Elsevier, 2004. P. 641–676.

14. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Investigation of the influence of capillary pressure on stability of a thin layer emulsion stabilized by solid particles // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. Vol. 263. P. 330–335.

15. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. Phase inversion in emulsions stabilised by solid particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 108–109. pp. 151–158.

16. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V. The capillary pressure in the thinning emulsion films stabilized with solid spherical particles // *Colloid J.* 2003. Vol. 65. no. 3. pp. 374–382.

17. Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V., Vilkova N.G. Experimental investigation of the capillary pressure influence on breaking of emulsions stabilized by solid particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 276. pp. 465–474.

18. Mao Zh., Xu H., Wang D. Molecular mimetic self-assembly of colloidal particles // *Advanced Functional Materials*. 2010. Vol. 20. no. 7. pp. 1053–1074.

19. Mason G., Morrow N.R. Effect of contact angle on capillary displacement curvature in pore throats foamed by spheres // *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V.168. P.130–141.

20. Nushtaeva A.V., Kruglyakov P.M. Investigation of model emulsion films stabilized by solid particles: thickness of films, their stability, and interfacial tension // *Colloid J.* 2004. Vol. 66. no. 4. pp. 456–465.

21. Vilkova N.G., Elaneva S.I., P.M. Kruglyakov, Karakashev S.I. Foam films stabilized by solid particles // *Mendelev Commun.* 2011. Vol. 21. pp. 344–345.

22. Vilkova N.G., Elaneva S.I., Karakashev S.I. The hexylamine concentration influence on the properties of the foams and foam films stabilized by Ludox // *Mendelev Commun.* 2012. Vol. 22. pp. 227–228.

23. Yan N., Gray M.R., Masliyah J.H. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects*. 2001. Vol. 193. P. 97–107.

Рецензенты:

Кошев А.Н., д.х.н., профессор кафедры информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза;

Фокин Г.А., д.т.н., профессор кафедры физики и химии, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза.

Работа поступила в редакцию 31.01.2014.