

УДК 544.773

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА В ЭМУЛЬСИЯХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Нуштаева А.В., Мельникова К.С., Провирнина К.М.

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

Одним из факторов стабилизации эмульсий твердыми частицами является переход двухмерного золя на поверхности капель в двухмерный гель. Иногда образуется трехмерная сетка-структура, захватывающая межфазные слои и пронизывающая всю дисперсионную среду. В силу структурообразования в межфазных слоях и в дисперсионной среде эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, обладают особыми свойствами. Во-первых, они чрезвычайно устойчивы в отношении коалесценции в течение длительного времени; во-вторых, проявляют необычное реологическое поведение, которое связано с жесткостью и упругостью адсорбционных слоев частиц. Из эмульсии, стабилизированной твердыми частицами, методом высушивания на воздухе был получен образец нано-микропористого твердого материала. Технология получения такого материала состояла из следующих этапов: 1) приготовление фазы воды и фазы масла; 2) получение эмульсии; 3) высушивание эмульсии. В дополнение приводится обзор возможности получения нано(микро)-капсул из эмульсий, стабилизированных твердыми частицами.

Ключевые слова: твердые частицы, эмульсии, нано-микропористые материалы

SOL-GEL TRANSITION IN EMULSIONS STABILIZED BY SOLID PARTICLES

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

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

One of the factors of emulsion stabilizing by solid particles is transition of two-dimensional sol on the emulsion drop interface into two-dimensional gel. Sometimes a three-dimensional net-structure is formed. The net-structure excites the interfacial layers and penetrates the continuous phase. By reason of the interfacial structure formation the emulsions stabilized by solid particles have special properties. In the first, they are extremely stable against coalescence for a long time; in the second, they exhibit unusual rheological behavior, which is associated with rigidity and elasticity of adsorption layers of the particles. A nano-microporous solid material sample was obtained by drying the solid-stabilized-emulsion. Technology for producing this material consisted of the following stages: 1) preparing the water phase and the oil phase; 2) preparing the emulsion; 3) drying the emulsion. In addition, the overview of possibility of use of solid-stabilized-emulsions for obtaining of the nano(micro)capsules is given.

Keywords: solid particles, emulsions, nano-microporous materials

Термин «золь-гель технология» объединяет большую группу методов жидкофазного синтеза материалов из растворов, для которых характерен переход золя в гель. Методом золь-гель технологии получают нано- и микропористые материалы, тонкие пленки, органо-неорганические композиты [2].

При стабилизации эмульсий твердыми частицами последние адсорбируются на поверхности вода-масло, образуя прочный «адсорбционный» (межфазный) слой, представляющий собой двухмерный золь. Одним из факторов стабилизации таких эмульсий является переход двухмерного золя на поверхности капель в двухмерный гель. Иногда образуется трехмерная сетка-структура, захватывающая межфазные слои и пронизывающая всю дисперсионную среду.

В силу структурообразования в межфазных слоях и в дисперсионной среде эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, обладают особыми свойствами.

Во-первых, они чрезвычайно устойчивы в отношении коалесценции в течение длительного времени; во-вторых, проявляют необычное реологическое поведение, которое связано с жесткостью и упругостью адсорбционных слоев частиц [7, 12].

Причем высокая устойчивость напрямую связана со структурно-механическими свойствами эмульсий. Значения реологических параметров золь коллоидного кремнезема, модифицированного гексилмином, – модулей упругости и эластичности, структурной вязкости, предельного динамического напряжения сдвига – увеличились при возрастании степени гидрофобности коллоидных частиц [3–5, 12, 13]. В эмульсиях, стабилизированных гексилмин-модифицированным кремнеземом, это приводило к увеличению толщины эмульсионных пленок и к формированию эмульсий, чрезвычайно устойчивых как агрегативно, так и кинетически. Такие системы не выделяли ни воду, ни масло в течение нескольких месяцев.

1. Получение эмульсий и наномикropористого материала

Материалы и методы исследования

В качестве твердых стабилизаторов эмульсий использовали аэросил марки А-380 – пирогенетический кремнезем (SiO_2) – порошок с удельной поверхностью $380 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним радиусом первичных частиц 7 нм. Частицы в порошке коллоидного кремнезема всегда агрегированы. Радиус агрегатов был рассчитан по характеристической мутности [1]:

$$[\tau] = \tau / \lambda,$$

где τ – мутность дисперсии, измеренная турбодиметрическим методом с помощью фотоколориметра при концентрации SiO_2 0,1 % (масс) и длине волн $\lambda = 340; 400$ и 590 нм. Средний радиус агрегатов частиц кремнезема составил 40 ± 5 нм.

Для модификации поверхности кремнезема использовали гексиламин (ч.д.а. Merck), молекулы которого адсорбировались на поверхности частиц кремнезема, увеличивая краевой угол в зависимости от концентрации гексиламина вплоть до 180° [11].

Для получения водных растворов и дисперсий применялась дистиллированная вода.

В качестве фазы масла использовался декан (ч.д.а. Merck).

Эмульсии получали методом встряхивания в пробирке фаз воды и масла. Эмульсия считалась устойчивой, если не разрушалась в течение суток. В случае укрупнения капель до 2–3 мм система считалась неустойчивой, даже если разделения на отдельные фазы не наблюдалось.

Технология получения твердого наномикropористого материала из эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, состоит из следующих этапов:

- 1) приготовление фазы воды и фазы масла;
- 2) получение эмульсии;
- 3) высушивание эмульсии.

Самопроизвольно сконцентрированную в гравитационном поле эмульсию высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Размер капель эмульсии определяли микроскопическим методом.

Результаты исследования и их обсуждение

При использовании в качестве эмульгатора твердых частиц аэросила, модифицированного гексиламином, получают структурированные эмульсии, которые при высокой концентрации твердой фазы не выделяют ни воду, ни масло в течение длительного времени [12].

Из эмульсии, стабилизированной твердыми частицами, методом высушивания нами был получен образец наномикropористого твердого материала.

На рисунке представлена фотография высушенной эмульсии В/М, полученной из 5%-й водной дисперсии гидрофобного аэросила (модифицированного гексиламином в концентрации 0,5 моль/л без электролита) и декана при объемной доле масла 0,75

(во время встряхивания). Данная эмульсия находилась в пробирке с пробкой без перемешивания несколько месяцев, в результате чего образовалась концентрированная и желатинированная эмульсия. Эта самопроизвольно сконцентрированная в гравитационном поле эмульсия была высушена на воздухе при комнатной температуре (около 20°C).



Образец наномикropористого материала, полученного методом высушивания эмульсии, стабилизированной органо-модифицированным аэросилом. Высота образца примерно 0,5 см; диаметр – 1 см²

В результате получился твердый, но хрупкий материал, который мы называем наномикropористым, потому что он, с одной стороны, состоит из сферических ячеек микрометрического размера, которые представляют собой высушенные слои кремнезема, прежде покрывавшие поверхность эмульсионных капель. Среднестатистический диаметр капель эмульсии был в пределах 100–400 мкм; максимальный диаметр – 1000 мкм.

С другой стороны, стенки этих ячеек содержат поры нанометрического размера, образующиеся в «адсорбционных» слоях твердых частиц. В предположении, что исходные частицы кремнезема образуют агрегаты правильной сферической формы радиусом $R = 40$ нм, диаметр пор в «адсорбционном» слое таких агрегатов составит 12 нм при гексагональной упаковке агрегатов ($0,155 \cdot 2R$ [3, 5]) и 33 нм при кубической упаковке ($0,144 \cdot 2R$ [3, 5]) агрегатов такого размера.

Подобным же образом твердый пористый материал может быть получен из пены, стабилизированной твердыми частицами.

2. Нанокapsулы и коллоидные кристаллы

Нано- или микрокапсула (или коллоидосома) представляет собой сферическую полую частицу, оболочка которой образована полимерами или фосфолипидами, а внутри

находится низкомолекулярное вещество. Она содержит внутреннюю полость, которая может содержать липофильный растворитель или быть гидрофильной.

Коллоидосомы могут быть получены поверхностной (межфазной) полимеризацией мономеров, послойной сборкой разнозаряженных полимеров и из предварительно полученных полимеров. Преимущество коллоидосом, полученных межфазной полимеризацией на границе вода/масло в эмульсиях, заключается в том, что полимер получают *in situ*, что позволяет полимерной мембране располагаться по контуру внутренней фазы М/В или В/М эмульсий [14].

Граница вода/масло используется для создания коллоидных кристаллов реже, чем поверхность вода/воздух. Однако слои упорядоченных твердых частиц более стабильны на границе вода/масло [10]. Это связано с тем, что заряды на границе частица/масло выше, чем на границе частица/воздух. В работах [8, 9] показано, что упорядочение управляется кулоновским взаимодействием между частицами, зависящим от величины краевого угла, и самоупорядочение (самосборка) частиц происходит при значении краевого угла от 115 до 129°.

Коллоидосомы имеют важное практическое применение. С их помощью можно доставлять лекарства, внедрив их внутрь нано(микро)капсулы. Технология помещения лекарственных веществ в нанокапсулы позволяет использовать многие лекарственные соединения, доставка которых в органы и ткани была бы сильно затруднена из-за их нестабильности или нерастворимости в воде. Эта технология позволяет снизить токсичность и добиться желаемой фармакокинетики для лекарственных препаратов.

Большинство известных коллоидных систем являются полидисперсными, т.е. характеризуются достаточно широким распределением частиц дисперсной фазы по размерам. В монодисперсных коллоидных системах, состоящих из близких по форме, размеру и характеру взаимодействия между собой частиц, может наблюдаться явление, не характерное для полидисперсных систем, – коллоидная кристаллизация [6]. Коллоидные кристаллы – это дисперсии частиц твердой фазы в жидкости, в которых частицы, несмотря на наличие жидкой среды, пространственно упорядочены, образуя кристаллическую решетку того или иного типа.

Получение этих объектов производится из коллоидных растворов путем их осаждения или при медленном испарении растворителя. Получение упорядоченных наноструктур такого типа является сложной

технологической задачей, связанной с предотвращением образования рыхлых фрактальных кластеров при коагуляции коллоидных растворов. Решается эта проблема введением в состав коллоидного раствора веществ, адсорбирующихся на поверхности наночастиц и влияющих на характер взаимодействия между наночастицами. К таким веществам относятся электролиты, меняющие кулоновский заряд частиц, или полимеры, создающие на их поверхности структурно-механический барьер. Коллоидные кристаллы представляют собой совокупность наночастиц, организованных в упорядоченные структуры. Коллоидные кристаллы являются объектами оптоэлектроники, могут использоваться как прекурсоры для получения плотной нанокерамики или нанокомпозитов, а также средой и шаблоном для синтеза других упорядоченных наноструктур.

Заключение

Методом золь-гель технологии получены желатинированные эмульсии и твердый нано-микропористый материал. Особенность применения данной технологии к эмульсиям заключается в том, что в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, золь-гель переход происходит на межфазной поверхности вода-масло.

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.
2. Мошников В.А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: учебное пособие / В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова / под ред. О.А. Шиловой. – СПб.: Лань, 2013.
3. Нуштаева А.В., Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Стабилизация пен и эмульсий нерастворимыми порошками: монография. – Пенза: ПГУАС, 2011.
4. Нуштаева А.В., Шумкина А.А., Волкова Н.В. Влияние модифицирующей добавки (гексилamina) на реологические свойства суспензий кремнезема // Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского. – 2012. – № 29, сер. Естественные науки. – С. 358–362.
5. Нуштаева А.В. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами: монография. – М.: Инфра-М, 2014.
6. Фотонные кристаллы [Электронный ресурс] // Electromagnetic Template Library (EMTL): сайт. – URL: <http://fddd.kintechlab.com/ru/pc> (дата обращения 16.04.2014).
7. Arditty S., Schmitt V., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F. Materials based on solid-stabilized emulsions // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – Vol. 275. – P. 659–664.
8. Horozov T., Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Structure and stability of silica particle monolayers at horizontal and vertical octane-water interfaces // Langmuir. – 2005. – Vol. 19. – P. 7405–7412.
9. Horozov T., Aveyard R., Clint J.H., Binks B.P. Order-disorder transition in monolayers of modified monodisperse silica particles at the octane-water interface // Langmuir. – 2003. – Vol. 21. – P. 2822–2829.

10. Mao, Zh. Molecular mimetic self-assembly of colloidal particles / Zh. Mao, H. Xu, D Wang // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – Vol. 20. – № 7. – P. 1053–1074.
11. Nushtaeva A.V. Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica surface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 451. – P. 101–106.
12. Nushtaeva A.V., Shumkina A.V. Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica // *Colloid J.* – 2013. – Vol. 75. – № 3. – P. 326–332.
13. Nushtaeva A.V. Thinning of emulsion water-in-oil films stabilized with modified aluminum hydroxide under influence of applied pressure drop // *Soft*. – 2014. – Vol. 3. – № 1. – P. 11–17. – www.scirp.org/journal/soft.
14. Tan A., Simovic S., Davey A.K., Rades T., Prestidge C.A. Silica-lipid hybrid (SLH) microcapsules: A novel oral delivery system for poorly soluble drugs // *J. Controlled Release*. – 2009. – Vol. 134. – № 1. – P. 62–70.
6. Fotonnie kristali (photonic crystals) [electronic resource] // *Electromagnetic Template Library (EMTL)*: site. URL: <http://fdtd.kintechlab.com/ru/pc> (date of access 16.04.2014).
7. Arditty S., Schmitt V., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F. Materials based on solid-stabilized emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 275. pp. 659–664.
8. Horozov T., Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Structure and stability of silica particle monolayers at horizontal and vertical octane-water interfaces // *Langmuir*. 2005. Vol. 19. pp. 7405–7412.
9. Horozov T., Aveyard R., Clint J.H., Binks B.P. Order-disorder transition in monolayers of modified monodisperse silica particles at the octane-water interface // *Langmuir*. 2003. Vol. 21. pp. 2822–2829.
10. Mao, Zh. Molecular mimetic self-assembly of colloidal particles / Zh. Mao, H. Xu, D Wang // *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20. no. 7. pp. 1053–1074.
11. Nushtaeva A.V. Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica surface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 451. pp. 101–106.
12. Nushtaeva A.V., Shumkina A.V. Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica // *Colloid J.* 2013. Vol. 75. no. 3. pp. 326–332.
13. Nushtaeva A.V. Thinning of emulsion water-in-oil films stabilized with modified aluminum hydroxide under influence of applied pressure drop // *Soft*. 2014. Vol. 3. no. 1. pp. 11–17. www.scirp.org/journal/soft.
14. Tan A., Simovic S., Davey A.K., Rades T., Prestidge C.A. Silica-lipid hybrid (SLH) microcapsules: A novel oral delivery system for poorly soluble drugs // *J. Controlled Release*. 2009. Vol. 134. no. 1. pp. 62–70.

References

1. Grigorov, O.N. Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po kolloidnoi khimii (Guide to Practical work on colloid chemistry) / O.N., Grigorov, I.F. Karpova, Z.P. Kozmina, K.P. Tihomirova, D.A. Fridrihsberg, Yu.M. Chernoberezhsky. Moscow, Khimia. 1964.
2. Moshnikov, V.A. Sol-gel tehnologia mikro- i nanokompositov: uchebnoe posobie (Sol-gel technology of micro- and nanocomposites) / V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov, T.V. Hamova, O.A. Shilova / Pod red. O.A. Shilovoi. SPb.: Lan. 2013.
3. Nushtaeva A.V., Vilkova N.G., Elaneva S.I. Stabilizatsia pen i emulsii nerastvorimimi poroshkami: monographia (Stabilization of foams and emulsions with insoluble powders). Penza: PGUAS. 2011.
4. Nushtaeva A.V., Shumkina A.A., Volkova N.V. Dlianie modiphitsiruyushei dobavki (hexilamina) na reologicheskie svoistva suspensii kremnesema (Influence of modifying adding (hexylamin) on rheological properties of silica suspension) // *Izvestia PGPU im. V.G. Belinskogo*. 2012. no. 29, ser. Estestvennie nauki. pp. 358–362.
5. Nushtaeva A.V. Emulsii stabilizirovannie tverdimi chas-titsami: monographia (Solid-stabilized-emulsions). Moscow: Infra-M. 2014.

Рецензенты:

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

Демьянова В.С., д.т.н., профессор, зав. кафедрой инженерной экологии, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза.

Работа поступила в редакцию 15.05.2014.