

А. В. Нуштаева

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ГЕКСИЛАМИН – ВОДА

Аннотация.

Актуальность и цели. Для того чтобы оценить роль, которую играет гексил-амин в стабилизации эмульсий и пен, необходимо знать, в каком состоянии – растворенном или дисперсном – он находится в водной фазе. С целью исследования дисперсности гексиламина был проведен фотометрический анализ системы гексил-амин – вода.

Материалы и методы. Исследовалась бинарная система гексил-амин – вода, полученная при встряхивании компонентов. Молярная концентрация гексиламина в смеси составляла от 0,003 до 0,151 моль/л. Размер капель гексиламина рассчитывали по характеристической мутности, определяемой турбидиметрическим методом анализа.

Результаты. Увеличение мутности системы с ростом концентрации было связано только с увеличением числа капель в единице объема, а сам радиус капель независимо от концентрации оставался постоянным. Среднее значение радиуса капель составило $R = 45$ нм. При отстаивании мутность понижалась вследствие постепенного выделения гексиламина в отдельную макрофазу. Роль гексиламина в эмульгирующей смеси с кремнеземом, видимо, не только в гидрофобизации поверхности SiO_2 . Поскольку радиус агрегатов твердых частиц кремнезема составил 38 нм (аэросил) и 22 нм (людокс), то предполагается, что при высокой концентрации капли гексиламина образуют с частицами кремнезема гибридные агрегаты, стабилизирующие эмульсии обратного типа.

Выводы. Турбидиметрический анализ показал, что бинарная система, полученная смешиванием гексиламина с водой, представляет собой термодинамически неустойчивую наноэмульсию, размер капель которой не зависит от концентрации гексиламина.

Ключевые слова: гексил-амин, наноэмульсия, турбидиметрический анализ.

А. В. Nushtaeva

PHOTOMETRIC ANALYSIS OF THE BINARY SYSTEM OF HEXYLAMINE – WATER

Abstract.

Background. In order to estimate the role of hexylamine to stabilize emulsions and foams, it is necessary to know in what state – dissolved or dispersed – it remains in the aqueous phase. Photometric analysis of hexylamine – water system was carried out.

Materials and methods. The author researched the binary system of hexylamine – water, obtained by shaking the components. The molar concentration of hexylamine in the mixture varied from 0,003 to 0,151 mol/L. Hexylamine droplet size was calculated from the characteristic turbidity determined by the turbidimetric method of analysis.

Results. The increase in turbidity as the concentration of the system was associated only with a number of drops per volume unit, and the radius of the droplet regardless of the concentration remained constant. The average value of the droplet radius was equal to $R = 45$ nm. At upholding the turbidity decreased due to the gradual release of hexylamine in a separate bulk phase. The role of hexylamine in the emulsifying complex consisted, apparently, not only in hydrophobization of the sili-

ca surface. Since the radius of the aggregates of solid particles of silica was equal to 38 nm (Aerosil) and 22 nm (Ludox), it is assumed that at high concentration of hexylamine the drops and silica particles formed hybrid aggregates, stabilizing emulsions of reverse type.

Conclusions. The turbidimetric analysis showed that the binary system obtained by mixing of water with hexylamine, appears to be a thermodynamically unstable nanoemulsion, the droplet size of which is independent of the concentration of hexylamine.

Key words: hexylamine, nanoemulsion, turbidimetric analysis.

Введение

Гексиламин (1-гексанамин, или 1-аминогексан, $C_6H_{13}NH_2$) относится к органическим основаниям и при растворении в воде образует катион $[C_6H_{13}NH_3]^+$. Как короткоцепочное катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) гексиламин применяется совместно с коллоидными частицами кремнезема в качестве ко-стабилизатора дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой [1–11]. Для получения эмульсий и пен авторы использовали систему кремнезем – гексиламин – вода с различной концентрацией компонентов. Добавление гексиламина вызывало коагуляцию и осаждение кремнезема. При увеличении концентрации гексиламина в водной фазе наблюдалось появление мутности, связанное с малой растворимостью гексиламина [5–7].

Для того чтобы оценить, какое значение имеет гексиламин для стабилизации эмульсий и пен, необходимо знать, в каком состоянии – растворенном или дисперсном – он присутствует в водной фазе.

Известно, что только низшие амины с длиной цепи до $n_C = 4$ растворяются в воде. При увеличении длины цепи их растворимость уменьшается. Известно, что гексиламин плохо растворим в воде [12, 13]. Однако конкретных данных о растворимости гексиламина в литературе мы не обнаружили.

С целью исследования дисперсности гексиламина в водной фазе в области применяемых в [5–7] концентраций был проведен фотометрический анализ системы гексиламин – дистиллированная вода.

1. Материалы и методы исследования

Исследовалась бинарная система гексиламин – вода.

Гексиламин (Merck) добавляли по каплям в дистиллированную воду, затем слегка встряхивали. Количество гексиламина составило от 1 капли ($C_{hex} = 0,003$ моль/л) до 1 мл ($C_{hex} = 0,151$ моль/л) на 50 мл воды.

Молярную концентрацию гексиламина (с плотностью $0,766$ г/см³ и молярной массой $101,19$ г/моль) в системе рассчитывали по формуле

$$C = \frac{0,766V}{101,19 \cdot 0,05},$$

где V – объем гексиламина в см³. Поскольку объем добавленного гексиламина не превышал 1 мл на 50 мл воды, за объем всей системы принимали объем воды.

Тогда объемная доля гексиламина

$$C_{vol} = \frac{V}{50}.$$

Определение размеров капель гексиламина по характеристической мутности. Система гексиламин – вода представляет собой бесцветную мутную среду, поэтому можно считать, что ослабление проходящего света происходит только вследствие рассеяния (так же, как и в случае бесцветных золь неметаллов).

Сразу после перемешивания жидкость наливали в кварцевую кювету и измеряли ее оптическую плотность D турбидиметрическим методом на фотометре КФК-3 при значении аналитической длины волны падающего света $\lambda = 340$ нм и рабочей длине кюветы $L = 3,011$ см.

Значение аналитической длины волны $\lambda = 340$ нм было выбрано по максимуму оптической плотности.

Мутность среды (или коэффициент экстинкции) τ и характеристическую мутность $[\tau]$ рассчитывали по формулам [14]

$$\tau = \frac{2,303D}{L};$$

$$[\tau] = \frac{\tau}{C_{vol}},$$

где C_{vol} – это объемная доля гексиламина в воде.

Затем рассчитывали параметр α , учитывающий соотношение между показателями преломления частицы и среды:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|,$$

где $m = n_d / n_{H_2O}$ – отношение показателя преломления частицы n_d к показателю преломления среды $n_{H_2O} = 1,333$ [15]. За величину n_d принят показатель преломления гексана, равный $n_d = 1,3751$ [15]. Тогда параметр α равен 0,005.

Из значений $[\tau]$ и α рассчитывается величина $\varphi(z)$ [14]:

$$\varphi(z) = \frac{[\tau]\lambda}{\alpha^2},$$

или $\varphi(z) = 1,36[\tau]$ для $\lambda = 340$ нм.

В работе [14] содержится таблица значений функции $\varphi(z)$. В данной таблице мы находили теоретическое значение $\varphi(z)_{теор}$, ближайшее к найденному экспериментально $\varphi(z)_{опыт}$, и рассчитывали z по формуле

$$z_{опыт} = \frac{\varphi(z)_{опыт} z_{теор}}{\varphi(z)_{теор}}.$$

Радиус капель дисперсной фазы (в данном случае гексиламина) равен

$$R = \frac{z\lambda}{8\pi}.$$

2. Результаты и обсуждение

Мутность τ системы гексиламин – дистиллированная вода составила от 0,067 до 1,635 см^{-1} в зависимости от концентрации гексиламина. Мутность порядка $\tau \sim 0,25\text{--}0,26 \text{ см}^{-1}$ (при $C_{hex} = 0,03\text{--}0,05$ моль/л) была визуально заметной. Наблюдался линейный рост мутности системы при увеличении концентрации (рис. 1).

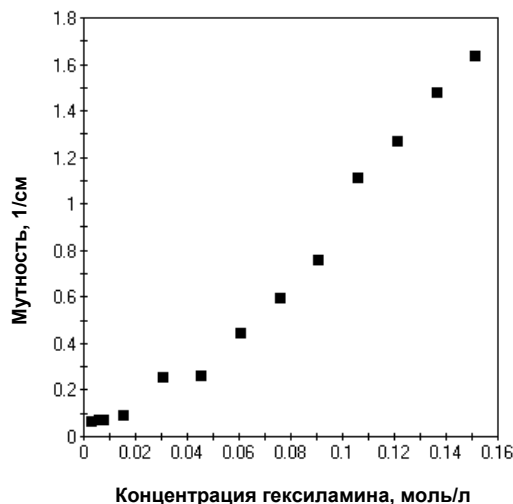


Рис. 1. Зависимость коэффициента экстинкции τ (мутности) бинарной системы гексиламин – вода от молярной концентрации гексиламина

Однако расчет характеристической мутности $[\tau]$ и соответствующего ей радиуса капель R показал, что увеличение мутности системы было связано только с ростом концентрации. Независимо от концентрации радиус капель оставался постоянным (рис. 2). Среднее значение радиуса капель составило $R = 45 \pm 8$ нм.

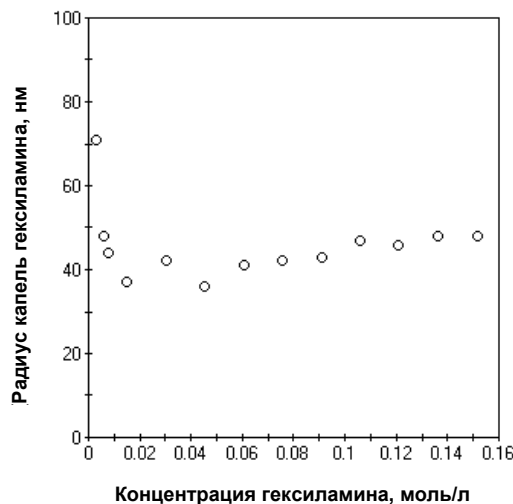


Рис. 2. Значения радиуса капель гексиламина в водной фазе в зависимости от концентрации гексиламина

Таким образом, система гексиламин – вода представляет собой нано-эмульсию (или коллоидный раствор) при концентрации от 0,003 моль/л (1 капля на 50 мл воды). Но эта система неустойчива в отличие от описанных в литературе [16–18] настоящих термодинамически устойчивых наноэмульсий, которые формируются при очень малом межфазном натяжении двух нерастворимых жидкостей – порядка 10^{-2} – 10^{-5} мН/м [16]. Термодинамическая неустойчивость наноэмульсии гексиламина в воде (большим значением межфазного натяжения на границе гексиламин – вода) – порядка 50 мН/м по данным [4].

При отстаивании мутность системы гексиламин – вода понижалась вследствие постепенного выделения гексиламина в отдельную макрофазу, которая через 24 ч просматривалась на поверхности воды при концентрации от $C_{hex} = 0,151$ моль/л и выше. Например, на рис. 3 показано изменение мутности системы с концентрацией $C_{hex} = 0,151$ моль/л, наблюдавшееся в течение 35 мин. Надо полагать, что уменьшение величины τ во времени было связано с уменьшением числа капель гексиламина в единице объема водной фазы, а не с изменением размера капель.

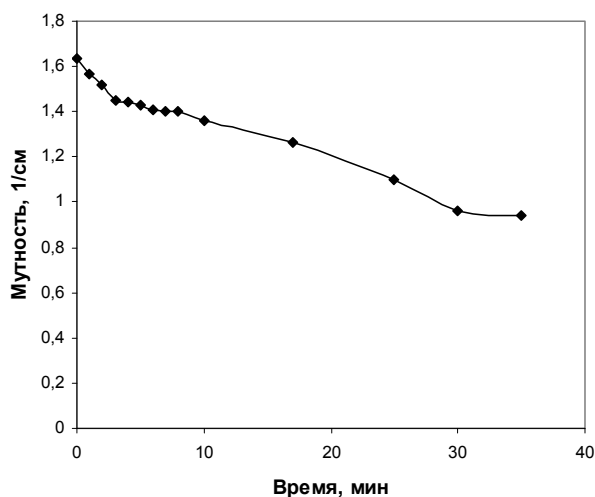


Рис. 3. Изменение мутности системы гексиламин – вода при отстаивании

Как уже было отмечено, гексиламин применялся вместе с кремнеземом для совместной стабилизации эмульсий и пен. При этом радиус агрегатов твердых частиц кремнезема, найденный также турбидиметрически, составил 38 ± 5 нм для аэросила марки А-380 [7] или 22 ± 5 нм для золя SiO_2 марки Ludox-HS40 (Merck). Таким образом, капля гексиламина в воде имеет размер, схожий с размером агрегатов кремнезема.

Таким образом, роль гексиламина, видимо, не только в гидрофобизации поверхности SiO_2 . При высокой концентрации этот ПАВ является равнозначным ко-стабилизатором. Можно предположить, что твердые частицы образуют ядро, а гексиламин – оболочку, примерно равную ядру по объему. Согласно расчетам из твердых частиц радиусом 38 нм и каплей такого же размера получится гибридная органо-неорганическая частица радиусом 52,5 нм. Фактически размер таких частиц может быть гораздо больше по причине агрегации.

Заключение

Таким образом, турбидиметрический анализ показал, что бинарная система, полученная смешиванием гексилamina с водой, представляет собой термодинамически неустойчивую наноэмульсию, размер капель которой не зависит от концентрации гексилamina. В тройной системе гексилamin – кремнезем – вода при большой концентрации гексилamina с кремнеземом образует гибридные органо-неорганические агрегаты.

Список литературы

1. **Gonzenbach, U. T.** Ultrastable particle-stabilised foams / U. T. Gonzenbach, R. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauker // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2006. – Vol. 43. – P. 3526–3530.
2. **Gonzenbach, U. T.** Stabilization of foams with inorganic colloidal particles / U. T. Gonzenbach, R. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauker // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 10983–10988.
3. **Kruglyakov, P. M.** About mechanism of foam stabilization by solid particles / P. M. Kruglyakov, S. I. Elaneva, N. G. Vilkoval // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2011. – Vol. 165. – P. 108–118.
4. **Вилкова, Н. Г.** Стабилизация пен твердыми частицами: энергия закрепления частиц на межфазных поверхностях / Н. Г. Вилкова, С. И. Еланева, Н. В. Волкова, А. А. Шумкина // *Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В. Г. Белинского. Естественные науки.* – 2011. – № 25. – С. 679–683.
5. **Nushtaeva, A. V.** Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica / A. V. Nushtaeva, A. A. Shumkina // *Colloid Journal.* – 2013. – Т. 75, № 3. – P. 326–332.
6. **Nushtaeva, A. V.** Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica / A. V. Nushtaeva // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2014. – Vol. 451. – P. 101–106.
7. **Nushtaeva, A. V.** The effect of modifier concentration on the stability of emulsions and foams stabilized with colloidal silica particles / A. V. Nushtaeva, N. G. Vilkoval, S. I. Mishina // *Colloid Journal.* – 2014. – Vol. 76, № 6. – P. 717–724.
8. **Нуштаева, А. В.** Стабилизация пен и эмульсий нерастворимыми порошками / А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова, С. И. Еланева. – Пенза : ПГУАС, 2011. – 132 с.
9. **Нуштаева, А. В.** Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами / А. В. Нуштаева. – М. : Инфра-М, 2014. – 160 с.
10. **Вилкова, Н. Г.** Влияние пониженного межфазного натяжения на свойства пен и эмульсий, стабилизированных твердыми частицами / Н. Г. Вилкова, А. В. Нуштаева // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки.* – 2013. – № 1 (1). – С. 127–134.
11. **Вилкова, Н. Г.** Влияние электролита на агрегацию гидрофобизированных частиц кремнезема и изменение краевого угла / Н. Г. Вилкова, А. В. Нуштаева, Л. С. Горбунова // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки.* – 2014. – № 1 (5). – С. 52–59.
12. Свойства органических соединений : справочник / под ред. А. А. Потехина. – Л. : Химия, 1984. – 193 с.
13. **Белоусов, В. П.** Тепловые свойства растворов неэлектролитов : справочник / В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, М. Ю. Панов. – Л. : Химия, 1981. – С. 20.
14. **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. – 320 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Специальная литература, 1998. – 232 с.

16. **Tadros, Th. F., Vincent, B.** // Encyclopedia of Emulsion Technology / ed. P. Becher. – New York : Marcel Dekker, 1983. – Vol. 1. – P. 129.
17. **Mason, T. G.** Nanoemulsions: formation, structure and physical properties / T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18. – № 41. – P. 635.
18. **Shah, P.** Nanoemulsions: A pharmaceutical review / P. Shah, D. Bhalodia, P. Shelat // Systematic Reviews in Pharmacy. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 24–32.

References

1. Gonzenbach U. T., Studart R. R., Tervoort E., Gauker L. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006, vol. 43, pp. 3526–3530.
2. Gonzenbach U. T., Studart R. R., Tervoort E., Gauker L. J. *Langmuir*. 2006, vol. 22, pp. 10983–10988.
3. Kruglyakov P. M., Elaneva S. I., Vilkova N. G. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011, vol. 165, pp. 108–118.
4. Vilkova N. G., Elaneva S. I., Volkova N. V., Shumkina A. A. *Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. V. G. Belinskogo. Estestvennye nauki* [Proceedings of Penza State Pedagogical University named after V. G. Belinsky. Natural sciences]. 2011, no. 25, pp. 679–683.
5. Nushtaeva A. V., Shumkina A. A. *Colloid Journal*. 2013, vol. 75, no. 3, pp. 326–332.
6. Nushtaeva A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 451, pp. 101–106.
7. Nushtaeva A. V., Vilkova N. G., Mishina S. I. *Colloid Journal*. 2014, vol. 76, no. 6, pp. 717–724.
8. Nushtaeva A. V., Vilkova N. G., Elaneva S. I. *Stabilizatsiya pen i emul'siy nerastvorimymi poroshkami* [Stabilization of foams and emulsions by indissoluble powders]. Penza: PGUAS, 2011, 132 p.
9. Nushtaeva A. V. *Emul'sii, stabilizirovannye tverdymi chastitsami* [Emulsions stabilized by solid particles]. Moscow: Infra-M, 2014, 160 p.
10. Vilkova N. G., Nushtaeva A. V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Estestvennye nauki* [University proceedings. Volga region. Natural sciences]. 2013, no. 1 (1), pp. 127–134.
11. Vilkova N. G., Nushtaeva A. V., Gorbunova L. S. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Estestvennye nauki* [University proceedings. Volga region. Natural sciences]. 2014, no. 1 (5), pp. 52–59.
12. *Svoystva organicheskikh soedineniy: spravochnik* [Features of organic compounds: reference book]. Ed. by A. A. Potekhin. Leningrad: Khimiya, 1984, 193 p.
13. Belousov V. P., Morachevskiy A. G., Panov M. Yu. *Teplovye svoystva rastvorov neelektrolitov: spravochnik* [Thermal features of non-electrolyte solutions: reference book]. Leningrad: Khimiya, 1981, p. 20.
14. Grigorov O. N., Karpova I. F., Koz'mina Z. P., Tikhomolova K. P., Fridrikhsberg D. A., Chernoberezhskiy Yu. M. *Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po kolloidnoy khimii* [Guide on practical works on colloid chemistry]. Moscow: Khimiya, 1964, 320 p.
15. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief reference book of physical and chemical quantities]. Ed. by A. A. Ravdelya, A. M. Ponomareva. Saint-Petersburg: Spetsial'naya literatura, 1998, 232 p.
16. Tadros Th. F., Vincent, B. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Ed. P. Becher. New York: Marcel Dekker, 1983, vol. 1, p. 129.
17. Mason T. G., Wilking J. N., Meleson K., Chang C. B., Graves S. M. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006, vol. 18, no. 41, p. 635.
18. Shah P., Bhalodia D., Shelat P. *Systematic Reviews in Pharmacy*. 2010, vol. 1, no. 1, pp. 24–32.

Нуштаева Алла Владимировна
кандидат химических наук, доцент,
кафедра физики и химии, Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства
(Россия, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28)

E-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Nushtaeva Alla Vladimirovna
Candidate of chemical sciences, associate
professor, sub-department of physics
and chemistry, Penza State University
of Architecture and Construction
(28 G. Titova street, Penza, Russia)

УДК 544.77.051.12

Нуштаева, А. В.

Фотометрический анализ бинарной системы гексиламин – вода /
А. В. Нуштаева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион.
Естественные науки. – 2015. – № 1 (9). – С. 59–66.