

Н. Г. Вилкова, А. В. Нуштаева

ВЛИЯНИЕ ПОНИЖЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЕН И ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Аннотация. Изучено влияние твердых гидрофобизованных частиц на межфазное натяжение на различных границах раздела. Проведено сравнение абсолютных и относительных величин снижения межфазных натяжений, полученных экспериментально с теоретическими значениями. Показано, что адсорбция твердых частиц вызывает значительное понижение межфазного натяжения на границе раздела вода/масло и соответствующее изменение устойчивости эмульсий. На границе раздела вода/воздух межфазное натяжение понижается существенно в меньшей степени, однако свойства пен изменяются значительно.

Ключевые слова: межфазные натяжения, адсорбция, гидрофобизованные твердые частицы.

N. G. Vilкова, A. V. Nushtaeva

THE INFLUENCE OF INTERFACIAL TENSION DROP ON PROPERTIES OF FOAMS AND EMULSIONS STABILIZED WITH SOLID PARTICLES

Abstract. The article presents the study of the hydrophobized solid particles influence on the interfacial tension on different interfaces. Compared are the absolute and relative ranges of interfacial tension drop which resulted from the experiment with theoretical value. It is demonstrated that adsorption of solid particles causes substantial drop of interfacial tension on the water/oil interface and the corresponding change in the emulsion stability. On the water/air interface there is a lesser drop in interfacial tension though there is a considerable change in foam properties.

Key words: interfacial tensions, adsorption, hydrophobized solid particles.

Введение

Известно, что присутствие твердых частиц на границе раздела фаз приводит к снижению избытка свободной межфазной энергии и, следовательно, межфазного натяжения на границах раздела жидкость/жидкость [1, 2] и жидкость/газ [3, 4].

Когда монодисперсные сферические частицы формируют плотный монослой на границе раздела фаз, межфазное натяжение уменьшается с изменением краевого угла θ от 0 к 90° (и от 180 к 90°) [5]:

$$\sigma_p / \sigma = 1 - \pi \cdot (1 - \cos \theta)^2 / 4\sqrt{3}, \quad (1)$$

где σ_p – эффективное межфазное натяжение в присутствии твердых частиц; σ – межфазное натяжение без частиц. Соответственно относительное понижение межфазного натяжения ($\Delta\sigma/\sigma$) определяется уравнением

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\pi \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4\sqrt{3}}, \quad (2)$$

где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_p$ – абсолютное понижение межфазного натяжения.

Отметим, что уравнение (1) было предложено для оценки эффективного межфазного натяжения на границе раздела жидкость/жидкость. Известно, что присутствие твердых гидрофобизованных частиц на границе раздела жидкость/газ также приводит к уменьшению значений σ_p , однако зависимость эффективного межфазного натяжения от краевого угла для указанной границы раздела не изучали.

Целью данной работы являются анализ влияния твердых гидрофобизованных частиц на межфазное натяжение на различных границах раздела (вода/масло, вода/газ), расчет и сравнение абсолютных и относительных величин межфазных натяжений, полученных экспериментально, с теоретическими, изучение изменения свойств дисперсных систем (пен и эмульсий) при изменении энергии межфазной поверхности.

1. Материалы и методы исследования

В качестве твердых стабилизаторов использовали частицы кремнезема: аэросил-380; аэросил-200; людокс-НС-40; людокс-НС-30; S-3 (кремнезем с радиусом частиц 270 нм, синтезированный по методу Стобера [6]). Кремнезем марки людокс представляет собой кинетически устойчивый золь с частицами диаметром 40 или 30 нм, кремнезем марки аэросил и S-3 – сухие порошки. Водные суспензии (золи) кремнезема получали либо разведением коммерческого золя, либо диспергированием навески сухого порошка в воде.

Немодифицированный кремнезем имеет гидрофильную поверхность. Для увеличения гидрофобности поверхность частиц кремнезема модифицировали добавлением к водной дисперсии гексиламина или цетилтриметиламмония бромида (СТАВ). Эти поверхностно-активные вещества (ПАВ) способствуют увеличению степени гидрофобности твердых частиц – n_g (ммоль/г), которую рассчитывали по формуле

$$n_g = C_S / C_{SiO_2}, \quad (3)$$

где C_S – концентрация ПАВ, ммоль/л; C_{SiO_2} – содержание кремнезема в водной фазе, г/л.

В качестве фазы масла использовали октан.

2. Измерение краевых углов

Краевой угол θ измеряли при оттекании водной фазы (угол оттекания воды θ_w) на поверхности стеклянного шарика, который модифицировали вместе с кремнеземом [7]. Косинус краевого угла рассчитывали по формуле

$$\cos \theta = \frac{R - H}{R}, \quad (4)$$

где H – высота погружения шарика в воду (определяли катетометром КМ-6 с точностью 0,01 мм); R – радиус шарика.

Точность метода составляла $3,6^\circ$ (для шара радиусом $R = 4,90 \pm \pm 0,025$ мм).

3. Измерение межфазного натяжения

Межфазное натяжение на границе вода/воздух и вода/масло (октан) измеряли при температуре 25 °С одним из хорошо известных методов: 1) объема капель [7]; 2) взвешивания платиновой рамки [8]; 3) наибольшего давления в пузырьках [9].

Межфазный (адсорбционный) слой твердых частиц на поверхности раздела фаз формировали в кварцевой кювете. Для обеспечения контакта и закрепления частиц на поверхности вода/воздух (или вода/масло) исследуемые суспензии (или золи) осторожно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин, не допуская пенообразования (или эмульгирования).

4. Исследование устойчивости пен и эмульсий

Устойчивость пен и эмульсий исследовали методом приложенного перепада давлений FPDT (foam pressure drop technique) [8].

Для этого образец дисперсной системы помещали на стеклянный фильтр, под которым создавали пониженное давление. Приложенный перепад давлений равен

$$\Delta P = P_{\text{атм}} - P_0, \quad (5)$$

где $P_{\text{атм}}$ – давление воздуха над слоем пены (или эмульсии); P_0 – давление под фильтром.

5. Результаты и обсуждение

Таблица 1 объединяет значения $\Delta\sigma$, σ_p и σ , полученные нами ранее для поверхностей вода/воздух и вода/масло [2, 4].

Таблица 1

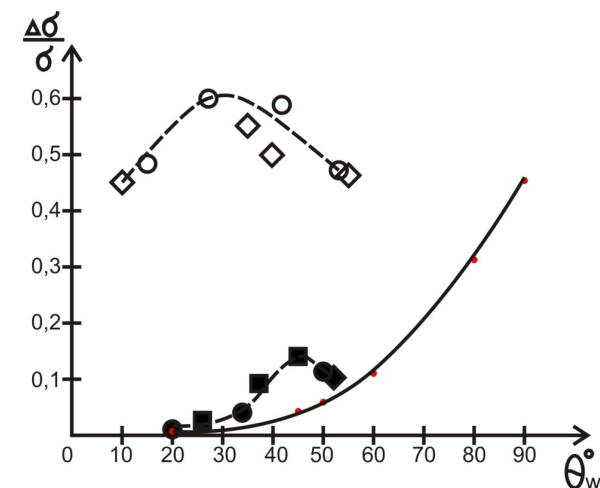
Межфазное натяжение вода/воздух (1–3) и вода/масло (4)
в присутствии твердых частиц σ_p и без них σ

Состав водной фазы	n_g , ммоль/г	θ_w , град	σ_p , мН/м	σ , мН/м	$\Delta\sigma$, мН/м
1. 0,6 %-й аэросил-380 + гексилламин	4,12	52	49,53	55,55	6,02
2. 2 %-й аэросил-380 + гексилламин	0,50	20	70,80	70,94	0,14
	1,39	34	61,3	64,4	3,1
	2,40	50	41,49	46,85	5,36
	3,69	–	40,85	42,43	1,59
3. 2 %-й людокс HS-40 + гексилламин	0,65	26	56,75	58,21	1,46
	1,80	38	40,75	45,11	4,36
	2,29	46	34,92	40,75	5,83
4. 0,5 %-й аэросил-200 + СТАВ (масло – октан)	0,0001	10	21,3	42,5	21,2
	0,001	35	18,9	42,7	23,8
	0,02	40	20,9	41,6	20,7
	0,1	55	21,2	40,1	18,9

Как видно из табл. 1, частицы с малой степенью гидрофобизации ($n_g = 0,5$ ммоль/г для гексилламина) не приводили к снижению межфазного натяжения (вода/воздух). Увеличение степени гидрофобизации частиц приводит к снижению межфазного натяжения в результате адсорбции твердых час-

тиц на поверхности. Например, для суспензии, содержащей 2 %-й аэросил, максимальное понижение межфазного натяжения $\Delta\sigma$ составляло 5,6 мН/м при концентрации гексилamina, равной 48 ммоль/л ($n_g = 2,4$ ммоль/г).

Относительное понижение межфазного натяжения $\Delta\sigma/\sigma$, а также рассчитанная по (2) теоретическая зависимость показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, твердые частицы в большей степени снижают межфазное натяжение вода/масло, чем поверхностное натяжение вода/воздух. Увеличение относительной межфазной энергии на границе раздела вода/воздух, полученное в эксперименте, предсказано теорией при повышении степени гидрофобизации твердых частиц в соответствии с изменением краевых углов от 20 до 44–46°.



Экспериментальные значения:

- 2 %-й людокс + гексиламин (вода/газ);
- 2 %-й аэросил + гексиламин (вода/газ);
- ◆ 0,6 %-й аэросил + гексиламин (вода/газ);
- ◇ 0,5 %-й аэросил + СТАВ (октан/вода);
- 3 %-й S-3 + СТАВ (гептан/вода или декан/вода).

Рис. 1. Зависимость относительного понижения межфазного натяжения $\Delta\sigma/\sigma$ от краевого угла θ_w . Теоретическая (сплошная линия, расчет по (2))

Экспериментальные значения $\Delta\sigma/\sigma$ (рис. 1), определенные для границы раздела масло/вода в соответствии с ростом угла оттекания воды, отличаются от рассчитанных значений. К тому же на кривых $\Delta\sigma/\sigma(\theta_w)$ имеются максимумы, которые соответствуют углам $\theta_w \approx 45^\circ$ для поверхности вода/газ и $\theta_w \approx 30\text{--}40^\circ$ для поверхности вода/масло.

Причем, если рассматривать не угол оттекания воды θ_w , а равновесный краевой угол $\theta = \frac{\theta_w + \theta_o}{2}$ (здесь θ_o – угол оттекания масла), то для поверхности вода/масло максимум на кривой $\Delta\sigma/\sigma(\theta)$ сместится на значения $\theta \approx 50\text{--}60^\circ$. Для поверхности вода/газ углы θ_w и θ_o различались не более чем на 5° .

Наиболее близкими к рассчитанным по (2) оказались значения $\Delta\sigma/\sigma$, полученные для границы вода/газ (темные символы на рис. 1). Для поверхности масло/вода экспериментальные значения $\Delta\sigma/\sigma$ (светлые символы на рис. 1) были значительно меньше.

Понижение межфазного натяжения вызывало в свою очередь изменение свойств эмульсий и пен.

Например, на рис. 2 показана зависимость времени жизни тонкого слоя эмульсии октана в воде от краевого угла θ_w (на границе вода/масло) и приложенного перепада давлений ΔP . Эмульсии, полученные из 2 %-й суспензии аэросила, модифицированного СТАВ, были максимально устойчивы в отношении коалесценции при углах $\theta_w = 30\text{--}50^\circ$ (при этом равновесный угол $\theta_e = 60\text{--}80^\circ$) при малых давлениях ($\Delta P = 1$ кПа). При увеличении давления до 4–5 кПа максимум устойчивости эмульсий смещался на $\theta_w = 25\text{--}30^\circ$ (при этом равновесный угол $\theta_e = 55\text{--}60^\circ$). Таким образом, максимумы устойчивости эмульсий и относительного понижения натяжения вода/масло совпадают.

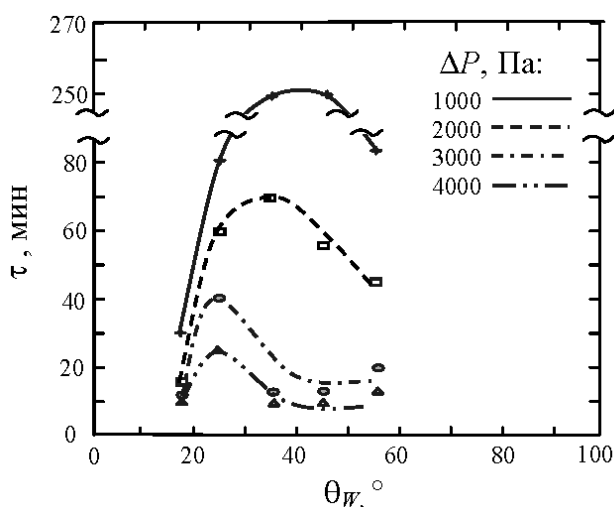


Рис. 2. Устойчивость в отношении коалесценции эмульсий октана в воде, полученных из 2 %-й водной суспензии аэросила, модифицированного СТАВ в концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ М, в зависимости от краевого угла оттекания воды θ_w и приложенного перепада давлений ΔP . Высота слоя 0,6 мм

Необходимо подчеркнуть, что хотя при увеличении краевого угла θ понижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ вода/воздух не значительно по сравнению с $\Delta\sigma$ вода/масло, свойства пенных пленок и пен изменялись существенно.

В частности, при значениях $\sigma_p/\sigma \approx 1$ при $\theta \leq 30^\circ$ из 2 %-го и 20 %-го золя людокс HS-40 с гексиламином образуются предположительно бислоиные пенные пленки [10]. Толщина свободных пенных пленок была 8–10 мкм. Малая устойчивость пен, полученных из суспензий с низкой степенью гидрофобизации твердых частиц, соответствующей краевому углу $\theta_w \leq 30^\circ$, обеспечивается снижением межфазной поверхностной энергии всего на 0,14–3 мН/м в результате выхода гидрофобизированных частиц на границу раздела. При степени гидрофобизации твердых частиц (0,5–1,8 ммоль/г, см. табл. 1) пены проявляют свойства, подобные пенам, стабилизированным ПАВ. Например, слой пены высотой 2 см, полученной из суспензии состава 2 %-й людокс +11 ммоль/л гексилamina и при добавлении электролита в ко-

личестве 0,005 моль/л, при $\Delta P = 0,054$ кПа полностью послойно разрушался в течение 50 мин без гелеобразования в дисперсионной среде. Столь быстрое послойное разрушение характерно для пен, стабилизированных неионогенными ПАВ (ТритонХ-100, ОП-10). Увеличение относительной межфазной энергии (вода/воздух) при повышении степени гидрофобизации твердой поверхности сопровождается ростом устойчивости объемной пены и ее тонких слоев.

В частности, ранее [10] было показано, что максимальная устойчивость тонких слоев пены, полученной из суспензии 20 %-й людокс + гексилламин, коррелирует с гелеобразованием в пенной пленке и наблюдается при максимальной степени гидрофобизации твердых частиц, соответствующей краевому углу 46° . Необходимо подчеркнуть, что дальнейшая гидрофобизация частиц людокса гексилламином, превышающая краевой угол 50° , была невозможна вследствие их коагуляции. Подобный результат наблюдали и при гидрофобизации частиц аэросила [4]. Коагуляция гидрофобизованных частиц объясняет существование максимумов на экспериментальных кривых $\Delta\sigma/\sigma(\theta_w)$ (рис. 1). При этом максимальное понижение абсолютной межфазной энергии возможно только частицами размеров менее «критических», вызывающих коагуляцию.

Заключение

Таким образом, выявлено, что адсорбция твердых частиц приводит к существенному снижению межфазного натяжения вода/масло и относительно малому снижению поверхностного натяжения вода/воздух. Устойчивые пены и эмульсии, а также свободные пенные (или эмульсионные) пленки образуются в области максимального относительного понижения межфазного натяжения.

Список литературы

1. **Menon, V. B.** Characterization of oil-water interface containing finely divided solids with applications the coalescence of water-in-oil emulsions: a review / V. B. Menon, D. T. Wasan // *Colloids and Surfaces*. – 1988. – Vol. 29. – P. 7–27.
2. **Нуштаева, А. В.** Исследование модельных эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми частицами: толщина пленок, их устойчивость и межфазное натяжение / А. В. Нуштаева, П. М. Кругляков // *Коллоидный журнал*. – 2004. – Т. 66. – С. 510–519.
3. **Gonzenbach, U. T.** Stabilization of foams with inorganic colloidal particles / U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauchkler // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 10983–10988.
4. **Kruglyakov, P. M.** About mechanism of foam stabilization by solid particles / P. M. Kruglyakov, S. I. Elaneva, N. G. Vilkova, S. I. Karakashev // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 165. – P. 108–118.
5. **Levine, S.** Stabilization of emulsions by fine particles. II. Capillary and Waals forces particles / S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Patridge // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – Vol. 38. – P. 345–364.
6. **Stöber, W.** Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bonh // *J. Colloid Interface Sci.* – 1968. – Vol. 26. – P. 62–69.
7. **Нуштаева, А. В.** Стабилизация пен и эмульсий нерастворимыми порошками / А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова, С. И. Еланева. – Пенза : ПГУАС, 2012. – 132 с.
8. **Exerowa, D.** Foam and foam films / D. Exerowa, P. M. Kruglyakov. – Amsterdam : Elsevier, 1998. – 773 p.

9. **Кругляков, П. М.** Физическая и коллоидная химия. Практикум / П. М. Кругляков, А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова, Н. В. Кошева. – СПб. : Лань, 2013. – 208 с.
10. **Vilkova, N. G.** Foam films stabilized by solid particles / N. G. Vilkova, S. I. Elaneva, P. M. Kruglyakov, S. I. Karakashev // *Mendeleev Communications*. – 2011. – Vol. 21. – P. 344–346.

References

1. **Menon, V. B.** Characterization of oil-water interface containing finely divided solids with applications the coalescence of water-in-oil emulsions: a review / V. B. Menon, D. T. Wasan // *Colloids and Surfaces*. – 1988. – Vol. 29. – P. 7–27.
2. **Nushtaeva, A. V.** Issledovanie model'nykh emul'sionnykh plenok, stabilizirovannykh tverdymi chastitsami: tolshchina plenok, ikh ustoychivost' i mezhfaznoe natyazhenie / A. V. Nushtaeva, P. M. Kruglyakov // *Kolloidnyy zhurnal*. – 2004. – T. 66. – S. 510–519.
3. **Gonzenbach, U. T.** Stabilization of foams with inorganic colloidal particles / U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauchkler // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 10983–10988.
4. **Kruglyakov, P. M.** About mechanism of foam stabilization by solid particles / P. M. Kruglyakov, S. I. Elaneva, N. G. Vilkova, S. I. Karakashev // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 165. – P. 108–118.
5. **Levine, S.** Stabilization of emulsions by fine particles. II. Capillary and Waals forces particles / S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Patridge // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – Vol. 38. – P. 345–364.
6. **Stöber, W.** Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bonh // *J. Colloid Interface Sci*. – 1968. – Vol. 26. – P. 62–69.
7. **Nushtaeva, A. V.** Stabilizatsiya pen i emul'siy nerastvorimymi poroshkami / A. V. Nushtaeva, N. G. Vilkova, S. I. Elaneva. – Penza : PGUAS, 2012. – 132 s.
8. **Eserowa, D.** Foam and foam films / D. Eserowa, P. M. Kruglyakov. – Amsterdam : Elsevier, 1998. – 773 p.
9. **Kruglyakov, P. M.** Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya. Praktikum / P. M. Kruglyakov, A. V. Nushtaeva, N. G. Vilkova, N. V. Kosheva. – SPb. : Lan', 2013. – 208 s.
10. **Vilkova, N. G.** Foam films stabilized by solid particles / N. G. Vilkova, S. I. Elaneva, P. M. Kruglyakov, S. I. Karakashev // *Mendeleev Communications*. – 2011. – Vol. 21. – P. 344–346.

Вилкова Наталья Георгиевна

доктор химических наук, профессор,
кафедра физики и химии, Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства
(г. Пенза, ул. Г. Титова, 28)

E-mail: kpyotr10@pguas.ru

Vilkova Natal'ya Georgievna

Doctor of chemical sciences, professor,
sub-department of physics and chemistry,
Penza State University of Architecture
and Construction
(Penza, 28 G. Titova str.)

Нуштаева Алла Владимировна

кандидат химических наук, доцент,
кафедра физики и химии, Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства
(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
(Penza, 28 G. Titova str.)

УДК 54

Вилкова, Н. Г.

Влияние понижения 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.