

А. Ф. КОРЕЦКИЙ, П. М. КРУГЛЯКОВ

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЙ БАРЬЕР И УСТОЙЧИВОСТЬ
ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫМИ
ЭМУЛЬГАТОРАМИ**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 2 VII 1975)

В теории эмульсий среди ряда факторов, обеспечивающих высокую устойчивость эмульсий, решающее значение придается структурно-механическим свойствам защитных слоев эмульгатора ⁽¹⁾. Однако прямые измерения механической прочности (поверхностной вязкости или предельного напряжения сдвига) межфазных слоев в присутствии растворимых эмульгаторов не дают однозначного подтверждения этого положения теории. На ряде эмульсионных систем, стабилизированных растворами ПАВ, при высокой устойчивости эмульсий не удавалось обнаружить заметную прочность межфазного слоя ⁽²⁾, с другими же ПАВ, наоборот, была получена высокая прочность и хорошая корреляция указанных свойств ⁽³⁾.

Наиболее наглядно корреляция между устойчивостью эмульсий и прочностью межфазных защитных слоев обнаруживается в эмульсиях, стабилизированных твердыми эмульгаторами ⁽⁴⁾. При этом особо отмечалась важная роль поверхностных коагуляционных структур в устойчивости таких эмульсий ⁽⁵⁾. Однако и для некоторых эмульсионных систем, содержащих твердые эмульгаторы, все же обнаруживались отклонения — при относительно высокой прочности межфазного слоя устойчивые эмульсии не образовывались. Объяснению причин таких отклонений и посвящено настоящее сообщение.

Закрепление частиц эмульгатора на границе раздела вода — масло можно охарактеризовать работой переноса частиц из равновесного положения на границе раздела в каждую из жидких фаз (работой смачивания) ⁽⁶⁾. В свою очередь, работа смачивания в основном определяется величиной краевого угла θ и межфазным натяжением $\sigma_{\text{вм}}$, а отношение работ смачивания энергетически выражает гидрофильно-олеофильное соотношение (ГОС) поверхностных свойств твердой частицы и условия ее закрепления на границе вода — масло

$$\text{ГОС} = \frac{A_{\text{м}}}{A_{\text{в}}} = \frac{\pi r^2 \sigma_{\text{вм}} (1 + \cos \theta)^2}{\pi r^2 \sigma_{\text{вм}} (1 - \cos \theta)^2}, \quad (1)$$

где $A_{\text{м}}$ — работа смачивания сферической частицы радиуса r маслом; $A_{\text{в}}$ — работа смачивания, соответственно, водой.

Анализ энергетической зависимости ГОС и сопоставление с экспериментальными данными показывает, что тип и устойчивость эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, оказываются количественно связанными с работами смачивания и их соотношением. Соотношение (1) также определяет размер капель и степень искривления «бронирующего» защитного покрытия из частиц эмульгатора или фазовой пленки на каплях эмульсий ⁽⁷⁾, т. е. позволяет перейти от анализа положения одной частицы к фазовой пленке. Энергетическое обоснование условий закрепления частиц твердого эмульгатора на границе раздела фаз имеет более общий характер и распространено нами ⁽⁸⁾ на растворимые эмульгаторы в виде

соотношения (ГОС) работ адсорбции ПАВ из двух жидких фаз на границе раздела.

В системе ГОС можно использовать отношение сил, характеризующих прочность закрепления частиц, определяемое путем отрыва частицы с границы раздела в масло и в воду.

Для расчета максимальной прочности закрепления частицы на границе вода — масло при отрыве частицы в водную фазу по аналогии с ⁽⁹⁾ получено уравнение

$$F_{N(\max)}^{(в)} = \pi r \sigma_{\text{вм}} (1 - \cos \theta_n), \quad (2)$$

а при отрыве в масло

$$F_{N(\max)}^{(м)} = \pi r \sigma_{\text{вм}} (1 + \cos \theta_o). \quad (3)$$

Здесь впервые нами использованы гистерезисные углы натекания θ_n и оттекания воды θ_o , измеренные при смачивании полированного стекла кап-

лей масла в растворе ПАВ — гидрофобизатора в условиях, идентичных с обработкой суспензии молотого стекла, использованного для эмульгирования масла.

Опыт показал, что расчеты сил закрепления частиц стекла на границе вода — масло по формулам (2) и (3), хорошо совпадают с результатами непосредственного измерения сил отрыва (P_N) сферического стеклянного шарика с границы раздела в масло и в воду в аналогичных условиях модифицирования его поверхности.

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния концентрации цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ) на следующие параметры: на устойчивость (τ) эмульсии гептана, стабилизированной 14% суспензией молотого стекла ($d=50-100$ мкм), модифицированного адсорбционными слоями ЦТАБ;

на предельное напряжение сдвига (P_s) межфазного слоя раствор ЦТАБ — гептан, минерализованного частицами молотого стекла (измеренного по закручиванию стеклянного диска) ⁽⁴⁾; на силу отрыва стеклянного шарика $d=5$ мм с границы раздела фаз в воду $P_N^{(в)}$ и в масло $P_N^{(м)}$.

В результате гидрофобизации частиц стекла адсорбированными слоями СТАВ частицы начинают избирательно смачиваться маслом и при концентрации СТАВ выше 10^{-5} мол/л стабилизировать эмульсию М/В. Устойчивая эмульсия М/В образуется в области концентрации СТАВ от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол/л. При концентрациях СТАВ от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ мол/л наблюдается изменение типа и устойчивости эмульсий. Однако в этой области можно легко получить одинаково устойчивые эмульсии как М/В, так и В/М, в зависимости от способа и времени перемешивания эмульсии. При концентрациях СТАВ выше $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л вплоть до $8 \cdot 10^{-4}$ мол/л получают только эмульсии обратного типа В/М. Между тем предельное напряжение сдвига P_s или прочность минерализованного слоя на границе вода —

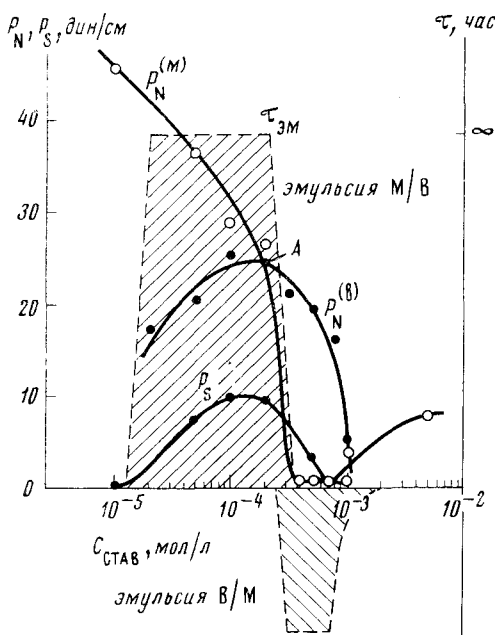


Рис. 1

масло начинает возрастать при концентрациях СТАВ, соответствующих появлению устойчивой эмульсии М/В, показывая наличие хорошего соответствия прочности слоя и устойчивости эмульсии. Однако и в области концентраций СТАВ, соответствующих обращению фаз и потере устойчивости эмульсии, т. е. при C от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ мол/л, по-прежнему обнаруживается высокая прочность слоя. Причины такого несоответствия можно объяснить, анализируя удельные (на единицу периметра смачивания) силы отрыва частицы стекла с границы раздела в воду — $P_N^{(B)}$ и в масло — $P_N^{(M)}$ и их соотношение в виде

$$\text{ГОС} = \frac{P_N^{(M)}}{P_N^{(B)}} = \frac{1/2 \sigma_{BM}(1 + \cos \theta_0)}{1/2 \sigma_{BM}(1 - \cos \theta_0)}. \quad (4)$$

Так, кривая сил отрыва частицы стекла с границы раздела фаз в воду $P_N^{(B)}$ на рис. 1, по своей форме напоминает кривую P_s , но по величине превышает ее почти в три раза, достигая в максимуме 30 дин/см. Совершенно иначе изменяются в зависимости от концентрации СТАВ силы отрыва частицы в масле — $P_N^{(M)}$. А в области изменения типа эмульсии, в точке А, силы отрыва частицы в обе соседние фазы велики, но равны между собой, т. е. $\text{ГОС} = P_N^{(M)}/P_N^{(B)} = 1$. На этом основании можно полагать, что несмотря на высокую прочность закрепления частиц эмульгатора в межфазном слое, защитная — «бронирующая» оболочка эмульгатора в межфазном слое должна оставаться плоской, не имея преимуществ для изгибания в момент образования эмульсии в сторону одной из жидких фаз. Однако из-за коллективного эффекта большого количества полидисперсных частиц эмульгатора в межфазном слое и явления гистерезиса смачивания незначительные изменения, например только ритма встряхивания эмульсии, чаще приводят к резкому переходу от М/В к В/М типу, чем к полной потере ее устойчивости.

Из анализа приведенных данных следует заключить, что в понятие о структурно-механическом барьере (по Ребиндеру), ответственном за тип и устойчивость эмульсий, должны входить не только сведения о прочности связей между частицами эмульгатора на границе раздела фаз (коагуляционное структурообразование), но и сведения о соотношении сил, препятствующих отрыву частиц эмульгатора в обе жидкие фазы эмульсии, по нормали к поверхности раздела. Система ГОС позволяет количественно — энергетически объединить в одном понятии представления о роли смачивания, межфазного натяжения, прочности межфазных слоев и других «геометрических и энергетических» факторах ⁽¹⁰⁾, влияющих на тип и устойчивость эмульсий.

Авторы выражают признательность академику А. В. Николаеву за поддержку и постоянный интерес к развитию этих работ.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
24 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Колл. журн., т. 8, 157 (1946); П. А. Ребиндер, К. А. Поспелова, Вступительная статья В. Клейтон, Эмульсии, их теория и технические применения, М., ИЛ, 1950. ² В. С. Blakey, A. S. Lawrence, Disc. Farad. Soc., v. 18, 268 (1954).
- ³ А. Б. Таубман, С. А. Никитина, Колл. журн., т. 24, 633 (1962). ⁴ А. Ф. Корецкий, Исследование стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами в связи с процессами структурообразования, Канд. дисс., ИФХ АН СССР, 1960. ⁵ А. Б. Таубман, А. Ф. Корецкий, В сб.: Успехи коллоидной химии, М., 1973, стр. 225. ⁶ А. Ф. Корецкий, П. М. Кругляков, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 2, в. 1 (1971); П. М. Кругляков, А. Ф. Корецкий, там же, № 9, в. 4 (1971); П. М. Кругляков, Г. М. Глаголева и др., там же, № 9, в. 4 (1972). ⁷ L. Prince, J. Coll. Interface Sci., v. 29, 216 (1969). ⁸ П. М. Кругляков, А. Ф. Корецкий, ДАН, т. 197, 1106 (1971). ⁹ А. Ф. Корецкий, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 4, в. 6, 3 (1973). ¹⁰ А. А. Абрамзон, В кн.: Эмульсии, пер. с англ., Л., «Химия», 1968, стр. 416.