

УДК 544.773.32

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА НАНОЧАСТИЦАМИ SiO<sub>2</sub>, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПАВ

© 2019 г. М. Ю. Королева<sup>1</sup>, \*, Д. А. Быданов<sup>1</sup>, Е. В. Юртов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

\*e-mail: m.yu.kor@gmail.com

Поступила в редакцию 22.08.2018 г.

Исследована стабилизация эмульсий Пикеринга наночастицами диоксида кремния, модифицированными неионогенными ПАВ Tween 20, Tween 40 и Tween 80, катионогенным цетилтриметиламмония бромидом, анионогенными олеатом натрия и олеиновой кислотой. Модификация положительно заряженных наночастиц Ludox CL и отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 олеатом натрия и олеиновой кислотой не позволила получить устойчивые эмульсии при значениях pH дисперсионной среды 2–8. Модификация наночастиц Ludox CL с помощью Tween 20, Tween 40, Tween 80 и цетилтриметиламмония бромида также не привела к увеличению стабильности эмульсий. Устойчивость эмульсий, стабилизированных наночастицами Ludox HS-30, заметно возрастала в присутствии Tween 20, Tween 40, Tween 80 или цетилтриметиламмония бромида. Данные ПАВ способствовали образованию гелеобразной сетки из агрегированных наночастиц Ludox HS-30 в дисперсионной среде эмульсий, поэтому происходило образование эмульсий, устойчивых и к коалесценции и к обратной седиментации.

DOI: 10.1134/S0023291219010087

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Эмульсии Пикеринга, стабилизированные частицами диоксида кремния, находят широкое применение в фармацевтической, пищевой, лакокрасочной промышленности. Наночастицы в таких эмульсиях выступают в роли стабилизаторов, аналогично молекулам ПАВ в традиционных эмульсиях. При угле смачивания 30° энергия отрыва наночастиц SiO<sub>2</sub> диаметром 15 нм от межфазной границы вода/масло составляет ~40кТ, при 90° ~2000кТ. То есть наночастицы практически необратимо адсорбируются на межфазной поверхности [1], в отличие от молекул ПАВ, которые находятся в динамическом адсорбционном равновесии. Поэтому эмульсии, стабилизированные частицами, как правило, характеризуются высокой устойчивостью к коалесценции.

Гидрофильные наночастицы диоксида кремния плохо адсорбируются на поверхности капель масла в прямых эмульсиях. Для увеличения гидрофобности к поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub> прививают алкилсиланы [2], например, гексаметилдисулан [3], триметилхлорсилан [4], диметилсилоксан [5], 3-аминопропилтриэтоксисилан [6], полиэлектролиты [7]. Другим способом является модификация поверхности наночастиц молекулами ПАВ и полимеров.

Экспериментально установлено, что наиболее устойчивые эмульсии Пикеринга образуются при стабилизации агрегатами наночастиц [6, 8]. При стабилизации отрицательно заряженными наночастицами SiO<sub>2</sub> Ludox HS-30 и катионогенным ПАВ, цетилтриметиламмония бромидом (СТАВ), более устойчивые к обратной седиментации и коалесценции эмульсии формировались, если перед их получением наночастицы находились в водной фазе во флокулированном состоянии [9]. В данной работе были исследованы эмульсии с pH дисперсионной среды 3.0 и 9.5. Эмульсии, стабилизированные только Ludox HS-30, были нестабильны и через 1 сут полностью расслаивались. Модификация наночастиц СТАВ при концентрации ПАВ от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-1</sup> моль/л обеспечивала получение эмульсий, устойчивых к коалесценции. Устойчивость к обратной седиментации проходила через максимум с увеличением концентрации ПАВ, минимальное количество водной фазы (~15%) отслаивалось при концентрации СТАВ 10<sup>-2</sup> М. Первоначально отрицательный ζ-потенциал наночастиц, равный -40 мВ при pH 9.5 и -12 мВ при pH 3.0, уменьшался в результате адсорбции катионогенного ПАВ до практически нулевых значений. Это было объяснено образованием адсорбционного монослоя СТАВ на поверхности наночастиц так, что углеводородные

цепи были обращены в сторону водной фазы. Такое состояние ПАВ является маловероятным с энергетической точки зрения. Скорее всего, на поверхности отрицательно заряженных наночастиц формировались отдельные фрагменты бислоя СТАВ с положительным зарядом. Так как суммарный заряд наночастиц был близок к нулю, наночастицы были неустойчивы к флокуляции; в результате получались более устойчивые эмульсии, стабилизированные агрегатами наночастиц. При добавлении анионогенного додецилсульфата натрия в такие эмульсии происходила их дестабилизация, и эмульсии полностью расслаивались [10].

Аналогичный результат был получен при модификации положительно заряженных наночастиц Ludox CL додецилсульфатом натрия при pH 3.5 [11]. Наиболее устойчивые к коалесценции и обратной седиментации эмульсии были получены при концентрации додецилсульфата натрия  $5 \times 10^{-2}$  моль/л. В статье [12] было показано, что при модификации гидрофобных наночастиц диоксида кремния с оболочкой из гексадецилсилана Aerosil R816 додецилсульфатом натрия устойчивость эмульсий к флокуляции и обратной седиментации также увеличивалась. Модифицирование наночастиц Ludox CL фталатом калия позволило получить эмульсии, устойчивые к коалесценции, при pH дисперсионной среды 3.5–5.5 [13].

Стабилизация отрицательно заряженными наночастицами диоксида кремния Levasil 200/30, модифицированными пальмитиновой кислотой, приводила к образованию эмульсий с повышенной устойчивостью только при образовании сплошного адсорбционного слоя ПАВ на межфазной поверхности [14]. В случае модификации наночастиц Levasil 300 олеиновой кислотой происходило образование эмульсий, устойчивых к коалесценции, но подверженных обратной седиментации [15].

Таким образом, анализ литературных данных позволяет заключить, что наиболее устойчивые эмульсии образуются при модификации наночастиц молекулами ПАВ, которые при диссоциации приобретают заряд, противоположный по знаку поверхностному заряду наночастиц. В этом случае протекает агрегация наночастиц, и формируются более устойчивые эмульсии Пикеринга, так как агрегаты являются более эффективными стабилизаторами, чем одиночные наночастицы.

Влияние модификации поверхности наночастиц неионогенными оксиэтилированными ПАВ на стабильность эмульсий было неоднозначным. При модификации гомологами  $C_{12}E_2$ ,  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$ ,  $C_{12}E_{10}$  формировались эмульсии, устойчивые к коалесценции [16]. Устойчивые дисперсии были получены при стабилизации твердых ли-

пидных частиц наночастицами Ludox CL, модифицированными оксиэтилированным (10 моль EO) олеилцетиловым спиртом [17]. При модификации наночастиц  $C_{16}E_{20}$  (Brij 58) и полиоксиалкиленамином (Zephrym PD7000) эмульсии расслаивались [18].

В работе [19] на основании результатов, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов, было высказано предположение, что при модификации неионогенными ПАВ на поверхности наночастиц образуются мицеллоподобные агрегаты.

Модификация наночастиц Aerosil 380 лецитином позволила получить высокоустойчивые эмульсии, которые не расслаивались в течение нескольких месяцев [20].

Устойчивые к коалесценции высококонцентрированные прямые эмульсии были получены при модификации наночастиц Ludox HS-30 гидроксипропилцеллюлозой [21].

При модификации наночастиц Ludox TM50 хитозаном различали два механизма стабилизации эмульсий [22]. При низкой концентрации хитозана эмульсии были устойчивы к коалесценции вследствие образования вязкоэластичной пленки из адсорбированных наночастиц на поверхности капель масла, а при высокой его концентрации эмульсии были устойчивы к обратной седиментации за счет возникновения сетки из агрегированных наночастиц.

Анализ имеющихся в литературе сведений показал их разрозненный характер и отсутствие систематических данных об устойчивости эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами диоксида кремния, модифицированными ПАВ.

В данной работе проведено изучение стабилизации эмульсий положительно заряженными наночастицами Ludox CL и отрицательно заряженными наночастицами Ludox HS-30. Исследовано влияние модификации наночастиц неионогенными ПАВ Tween 20, Tween 40 и Tween 80, катионогенным ПАВ СТАВ и анионогенными ПАВ олеатом натрия и олеиновой кислотой на устойчивость эмульсий к коалесценции и обратной седиментации в диапазоне pH от 2 до 8.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Реактивы и материалы

Для стабилизации эмульсий были использованы золи Ludox CL и Ludox HS-30, представляющие собой суспензии (30 мас. %) положительно и отрицательно заряженных наночастиц  $SiO_2$  в водных растворах с pH 4.5 и 9.8 соответственно. Величину pH дисперсионной среды эмульсий регулировали HCl ( $\geq 99.8\%$ ) и NaOH ( $\geq 98\%$ ).

Для модификации поверхности наночастиц использовали следующие ПАВ: монолаурат полиоксиэтиленсорбитана (Tween 20,  $\geq 95\%$ ), монопальмитат полиоксиэтиленсорбитана (Tween 40,  $\geq 95\%$ ), моноолеат полиоксиэтиленсорбитана (Tween 80,  $\geq 95\%$ ), СТАВ ( $\geq 98\%$ ), олеиновую кислоту ( $\geq 99\%$ ), олеат натрия ( $\geq 95\%$ ). Все реагенты произведены Sigma-Aldrich и дополнительной очистке не подвергались.

Дисперсной фазой эмульсий служило углеводородное масло Britol 20 USP (Канада). Во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода.

### 2.2. Определение размеров и $\zeta$ -потенциала наночастиц

Для определения размера и  $\zeta$ -потенциала наночастиц  $\text{SiO}_2$  использовали лазерный анализатор Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Измерения проводили при температуре  $25^\circ\text{C}$  в одноразовых кюветках DTS0012 и DTS1060C. Для каждого образца были выполнены пять независимых измерений.

### 2.3. Получение эмульсий, стабилизированных наночастицами

Золи Ludox CL или Ludox HS-30 разбавляли дистиллированной водой до концентрации 3 мас. % и регулировали pH добавлением HCl или NaOH. К водной суспензии наночастиц добавляли углеводородное масло в объемном соотношении водная/органическая фаза, равном 1 : 1. Смесь эмульгировали на магнитной мешалке RCT BASIC (IKA, Германия) в течение 2 мин при скорости перемешивания 1000 об./мин. Затем грубые эмульсии гомогенизировали диспергатором Ultra-Turrax T 25 (IKA, Германия) в течение 2 мин со скоростью перемешивания 11000 об./мин.

### 2.4. Определение устойчивости эмульсий

Приблизительно 10 мл эмульсии помещали в градуированную пробирку сразу же после получения, пробирку герметично закрывали. Эмульсии хранили при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Через определенные промежутки времени определяли объемы водной и органической фаз, отслоившихся из эмульсии. Долю дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии рассчитывали с учетом объемов отслоившихся фаз.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Характеристики наночастиц $\text{SiO}_2$ и ПАВ

Наночастицы диоксида кремния Ludox CL и Ludox HS-30 имели сферическую форму [23], их средний диаметр по данным динамического рас-

**Таблица 1.** Величины  $\zeta$ -потенциала наночастиц Ludox CL и Ludox HS-30 при различных значениях pH дисперсионной среды

pH	$\zeta$ -потенциал, мВ	
	Ludox CL	Ludox HS-30
2	$23 \pm 2$	$-3 \pm 1$
4	$49 \pm 4$	$-10 \pm 1$
6	$50 \pm 4$	$-30 \pm 2$
8	$31 \pm 2$	$-38 \pm 3$

сеяния света составлял  $12 \pm 2$  и  $16 \pm 2$  нм соответственно.  $\zeta$ -потенциал наночастиц диоксида кремния изменялся в зависимости от pH водной среды (табл. 1).

Наночастицы диоксида кремния Ludox HS-30 были отрицательно заряжены, абсолютная величина  $\zeta$ -потенциала увеличивалась в исследованном диапазоне значений pH 2–8. Изоэлектрическая точка находилась при значении pH, немного меньшем 2, что соответствует литературным данным [9, 24]. Наночастицы Ludox CL представляли собой наночастицы диоксида кремния с оболочкой из оксида алюминия. В исследованном диапазоне pH  $\zeta$ -потенциал наночастиц Ludox CL был положительным. Изоэлектрическая точка соответствовала pH 8.6, что близко по величине значению, опубликованному другими авторами [25].

Поверхность наночастиц диоксида кремния модифицировали различными ПАВ для уменьшения их гидрофильности и лучшей адсорбции на поверхности капель в эмульсии. Для модификации были использованы:

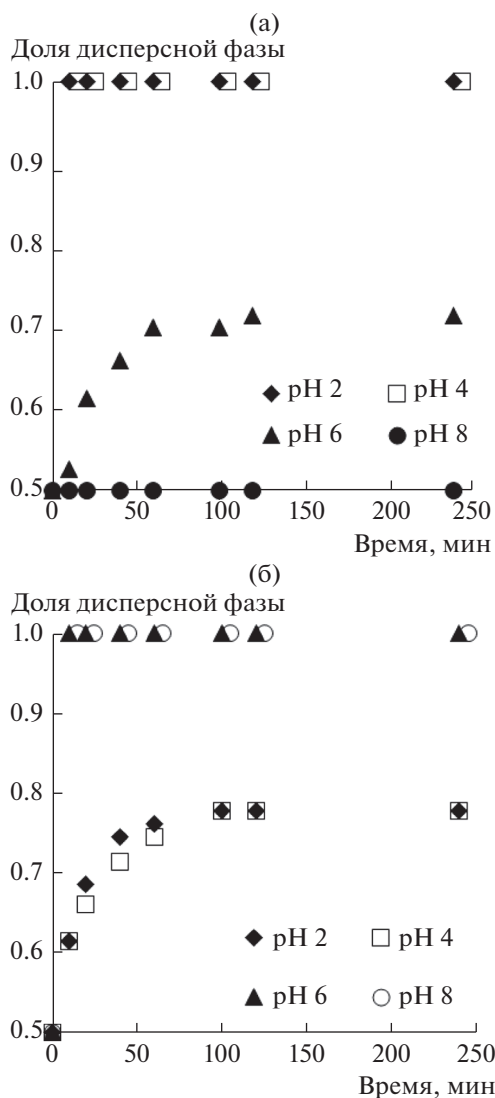
- неионогенные ПАВ – Tween 20, Tween 40 и Tween 80,
- катионогенное ПАВ – цетилтриметиламмония бромид,
- анионогенные ПАВ – олеиновая кислота и олеат натрия.

Значения ГЛБ Tween 20, Tween 40 и Tween 80 по данным производителя Sigma-Aldrich (Merk) равны 16.7, 15.6 и 15.0 соответственно. ГЛБ СТАВ составлял 21.0 [26, 27], олеиновой кислоты – 1.0 и олеата натрия – 18.0 [28].

### 3.2. Устойчивость эмульсий, стабилизированных наночастицами Ludox CL и Ludox HS-30

Была изучена устойчивость эмульсий, стабилизированных наночастицами Ludox CL или Ludox HS-30, не модифицированными ПАВ (рис. 1).

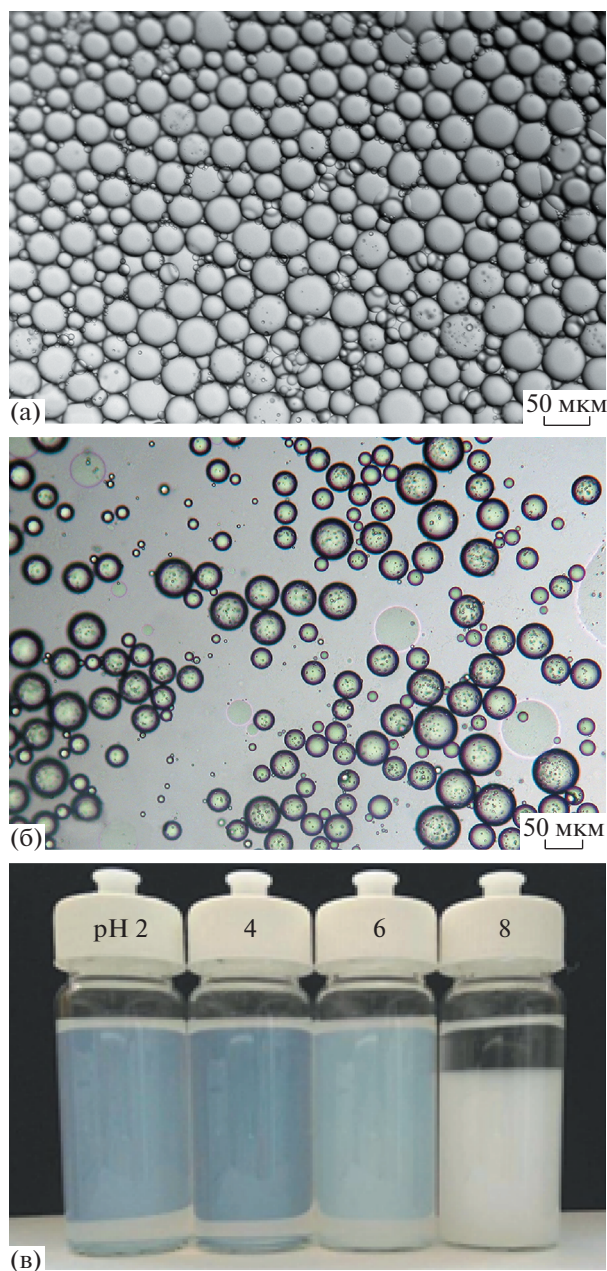
Эмульсии, стабилизированные Ludox CL при pH дисперсионной среды 2 и 4, были неустойчивыми к коалесценции. В течение нескольких минут после окончания диспергирования эмульсии



**Рис. 1.** Зависимости доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии, стабилизированной Ludox CL (а) и Ludox HS-30 (б), от времени при различных значениях pH дисперсионной среды.

расслаивались на составляющие фазы. На рис. 1а доля дисперсной фазы в таких эмульсиях условно равна 1, хотя, несомненно, эмульсии как дисперсной системы уже не существовало.

При pH 6 эмульсии были неустойчивыми к обратной седиментации и устойчивыми к коалесценции. Водная фаза частично отслаивалась из таких эмульсий. Объемная доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала с течением времени и через  $\approx 2$  ч достигла 0.72 (рис. 1), что приблизительно соответствует плотной гексагональной упаковке капель (рис. 2а). Пленка из адсорбированных наночастиц Ludox CL на поверхности капель масла была достаточно жесткой и препятствовала коалесценции и деформации капель. Поэтому доля дисперсной фазы в нерас-



**Рис. 2.** Микрофотографии эмульсий с pH дисперсионной среды 6 (а) и 8 (б), стабилизированных Ludox CL, через 15 сут после получения и фотографии дисперсий наночастиц Ludox CL с концентрацией 3 мас. % и разными значениями pH через 30 сут после получения (в).

слоившейся части эмульсии в дальнейшем не возрастала и оставалась равной 0.72 в течение длительного времени.

При pH 8 эмульсии были устойчивыми как к коалесценции, так и к обратной седиментации. В таких эмульсиях не наблюдалось отслаивания фаз. Доля дисперсной фазы не увеличивалась с течением времени и была равна 0.5, как в исход-

ной эмульсии (рис. 1). Капли и небольшие флоккулы капель располагались на расстоянии друг от друга (рис. 2б). Это связано с образованием в дисперсионной среде эмульсий гелеобразной сетки из агрегированных наночастиц, которая препятствовала флокуляции и обратной седиментации капель [23].

На рис. 2в приведены фотографии пробирок с водными дисперсиями наночастиц Ludox CL (3 мас. %), сделанные через 30 сут после получения. В пробирках с рН водной фазы 2, 4 и 6 дисперсии представляли собой опалесцирующие жидкости, содержащие отдельные наночастицы и небольшие агрегаты. При рН 8 происходило образование геля из агрегированных наночастиц, имевшего вид белой непрозрачной жидкости. Первоначально гелеобразная структура занимала весь объем дисперсии, однако под действием силы тяжести гелеобразная сетка постепенно уплотнялась, и в верхней части пробирки появился прозрачный слой водной фазы, не содержащей наночастицы.

При стабилизации наночастицами Ludox HS-30 эмульсии с рН дисперсионной среды 2 и 4 были устойчивы к коалесценции (рис. 1б). Через  $\approx 2$  ч доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии увеличивалась до 0.78 и не изменялась в течение длительного времени. При рН 6 и 8 эмульсии были неустойчивыми и расслаивались практически сразу же после получения.

Ряд авторов придерживается мнения, что наночастицы в агрегированном состоянии лучше стабилизируют эмульсии Пикеринга [6, 8]. При стабилизации наночастицами Ludox HS-30 при рН 2 и 4 наночастицы были неустойчивы к агрегации из-за низкого поверхностного заряда. Агрегаты наночастиц адсорбировались на поверхности капель масла, что придавало им устойчивость к коалесценции. При значениях рН 6 и 8  $\zeta$ -потенциал наночастиц возрастал по абсолютной величине до  $-30$  и  $-38$  мВ соответственно. Неагрегированные наночастицы медленно адсорбировались на поверхности капель масла и не могли предотвратить их коалесценцию. В результате такие эмульсии быстро расслаивались.

В случае стабилизации положительно заряженными наночастицами Ludox CL четкая корреляция между зарядом наночастиц и устойчивостью эмульсий не прослеживается. При рН 2  $\zeta$ -потенциал наночастиц был невысоким и равен  $+23$  мВ, однако эмульсии были неустойчивыми. При рН 6  $\zeta$ -потенциал был достаточно высоким ( $+50$  мВ), чтобы препятствовать агрегации наночастиц. Вероятнее всего, при данном значении рН образование устойчивых к коалесценции эмульсий происходило за счет адсорбции отдельных наночастиц Ludox CL. Эти наночастицы, имея высокий поверхностный заряд, быстро ад-

сорбировались на поверхности противоположно заряженных капель масла, имеющих низкий отрицательный заряд  $\sim 10$  мВ [29, 30]. При рН 8  $\zeta$ -потенциал наночастиц оставался относительно высоким ( $+31$  мВ), однако это не препятствовало агрегации наночастиц с образованием прочной гелеобразной сетки. По всей вероятности, процессы агрегации и гелеобразования в таких системах носят более сложный характер и зависят не только от заряда наночастиц, но и от степени гидратации их поверхности.

### 3.3. Устойчивость эмульсий, стабилизированных наночастицами Ludox CL и Ludox HS-30, модифицированными ПАВ

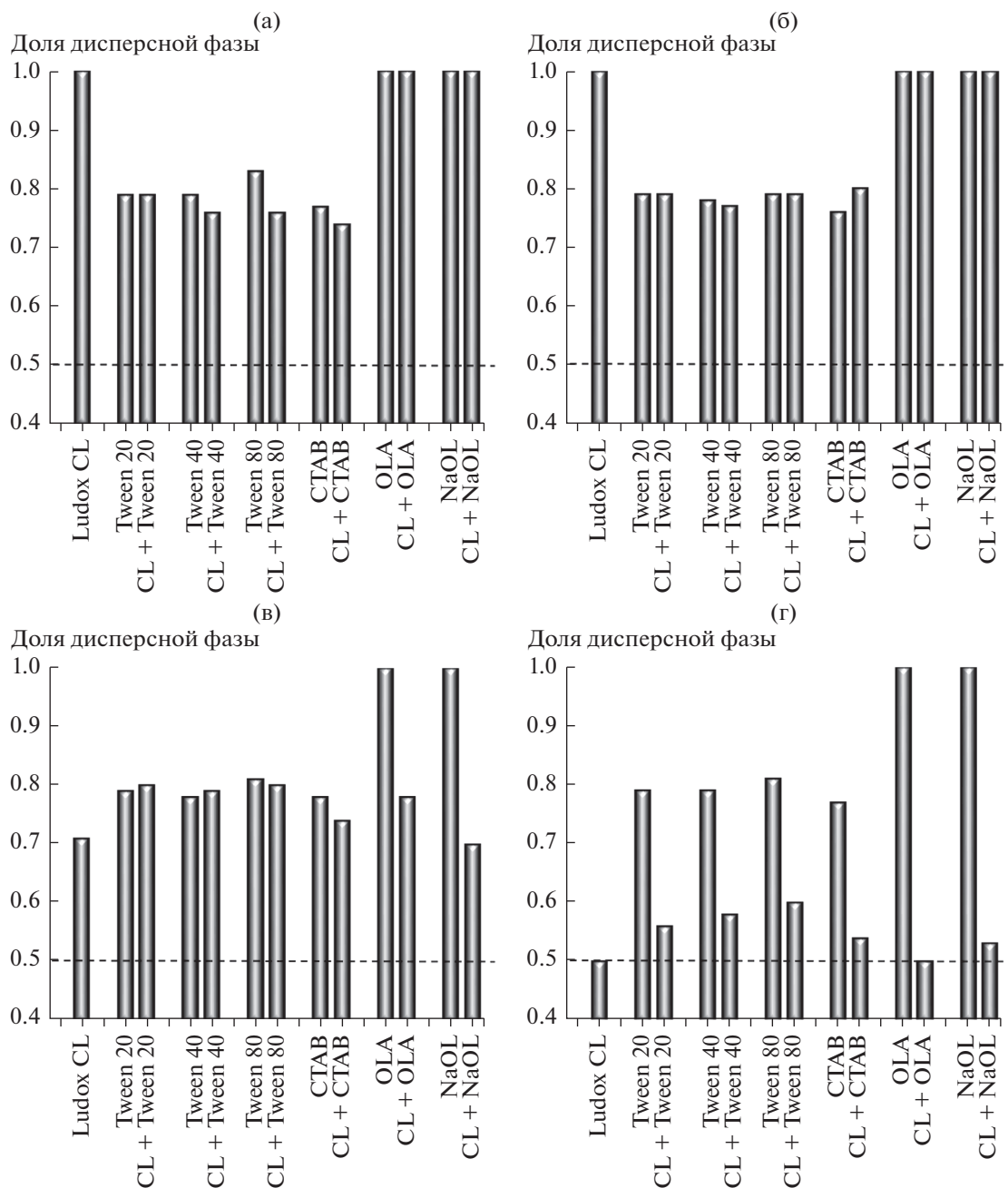
Была изучена стабильность эмульсий в присутствии наночастиц Ludox CL и Ludox HS-30, модифицированных ПАВ разного типа, приведенными в разделе 3.1.

Первоначально была определена устойчивость эмульсий, стабилизированных только ПАВ, в зависимости от концентрации эмульгатора. Стабильность эмульсий резко увеличивалась с ростом концентрации всех исследованных ПАВ, но при содержании эмульгатора, превышающем 0.01 моль/л, изменялась уже менее существенно. Поэтому для модификации поверхности наночастиц была использована концентрация ПАВ в водной фазе эмульсий, равная 0.01 моль/л.

Для сравнения устойчивости эмульсий были использованы величины доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения. Неустойчивые эмульсии к этому времени полностью расслаивались. В эмульсиях, устойчивых к коалесценции и к обратной седиментации, доля дисперсной фазы увеличивалась до определенной величины и оставалась неизменной в течение нескольких последующих месяцев.

На рис. 3 и 4 приведены диаграммы, показывающие, какова доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии при стабилизации только наночастицами, только ПАВ и наночастицами, модифицированными ПАВ.

В случае стабилизации эмульсий немодифицированными положительно заряженными наночастицами Ludox CL при рН дисперсионной среды 2 и 4 эмульсии были неустойчивыми и расслаивались. Модификация наночастиц ни одним из исследованных ПАВ не привела к росту устойчивости эмульсий. При модификации наночастиц неионогенными ПАВ ряда Tween и катионным СТАВ доля дисперсной фазы была практически равна доле дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсий, стабилизированных только ПАВ. Это свидетельствует о том, что на поверхности капель масла преимущественно



**Рис. 3.** Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения. Значения pH дисперсионной среды: 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г). Пунктирной линией обозначена исходная доля дисперсной фазы в эмульсиях. Обозначения: CL – Ludox CL, OLA – олеиновая кислота, NaOL – олеат натрия.

адсорбировались молекулы ПАВ, а наночастицы Ludox CL не участвовали в стабилизации эмульсий.

В случае модификации положительно заряженных наночастиц Ludox CL анионогенными ПАВ – олеатом натрия и олеиновой кислотой, несмотря на противоположность зарядов наночастиц и ПАВ, эмульсии были нестабильными и расслаивались так же, как и в отсутствие модификаторов. Величины ГЛБ данных ПАВ значитель-

но различались, значит, они в разной степени гидрофобизировали поверхность наночастиц. И, тем не менее, несмотря на различия в знаке зарядов наночастиц и ПАВ, положительного влияния модификации не наблюдалось.

При pH 6 присутствие ПАВ в системе также не приводило к увеличению устойчивости эмульсий. Пленка из адсорбированных наночастиц, модифицированных данными ПАВ, была, по-видимо-

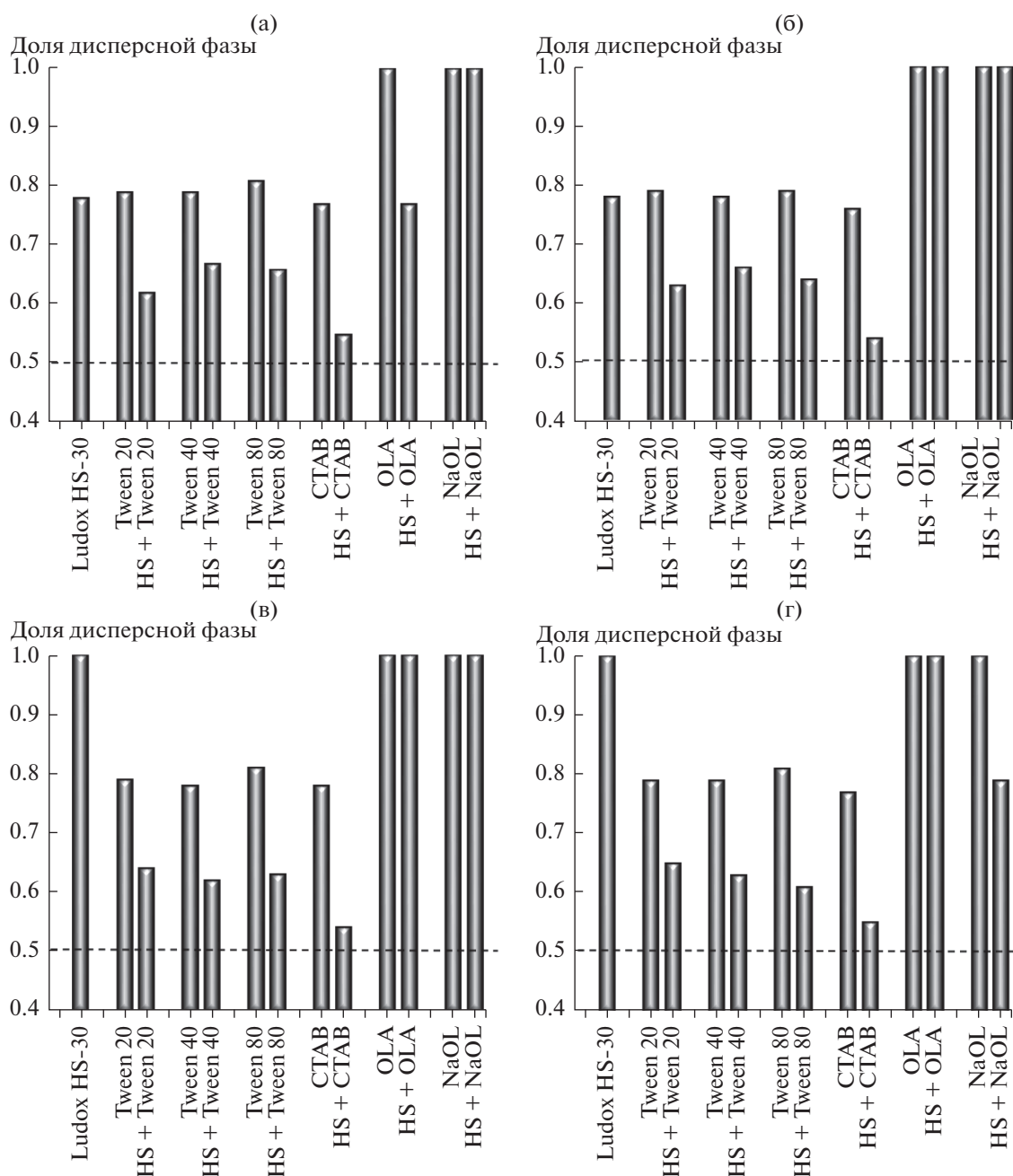


Рис. 4. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через 15 сут после получения. Значения pH дисперсионной среды: 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г). Пунктиром обозначена исходная доля дисперсной фазы в эмульсиях. Обозначения: HS – Ludox HS-30, остальные см. в подписи к рис. 3.

му, менее жесткой. Поэтому капли с адсорбированными наночастицами деформировались в большей степени, и доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии была более высокой – 0.74–0.80. При модификации олеиновой кислотой и олеатом натрия действие ПАВ практически не проявлялось, и формировались эмульсии Пикеринга, устойчивые к коалесценции так же, как в отсутствие данных ПАВ.

При pH дисперсионной среды 8 в присутствии ПАВ ряда Tween гелеобразная сетка из агрегированных наночастиц Ludox CL была менее прочной. В результате из эмульсий в небольших количествах отслаивалась водная фаза, и доля дисперсной фазы возрастала до 0.56–0.60 в зависимости от типа Tween.

СТАВ, олеиновая кислота и олеат натрия практически не оказывали влияния на устойчи-

вость эмульсий. Доля дисперсной фазы либо не изменялась, как в случае с олеиновой кислотой, либо незначительно возрастала – до 0.53 в присутствии олеата натрия и до 0.54 в присутствии СТАВ.

Модификация поверхности отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 ПАВ в большинстве случаев оказывала влияние на устойчивость эмульсий (рис. 4).

При рН 2 и 4 эмульсии, стабилизированные только наночастицами, были устойчивыми к коалесценции, но неустойчивыми к обратной седиментации; при рН 6 и 8 эмульсии были неустойчивыми и к коалесценции, и к обратной седиментации.

Модификация олеиновой кислотой практически не влияла на устойчивость эмульсий при рН 2, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии была такой же, как при стабилизации немодифицированными наночастицами Ludox HS-30. При рН 4, 6 и 8 в присутствии олеиновой кислоты получались нестабильные эмульсии, которые быстро расслаивались.

Модификация наночастиц олеатом натрия либо не влияла на устойчивость эмульсий при рН 6, либо снижала их стабильность при рН 2 и 4. Только при рН 8 данный модификатор оказывал положительное влияние на устойчивость. Эмульсии, стабилизированные модифицированными наночастицами, были более устойчивыми к коалесценции по сравнению с неустойчивыми эмульсиями с немодифицированными наночастицами.

При рН 6 и 8 эмульсии, стабилизированные только наночастицами Ludox HS-30, были неустойчивыми и расслаивались. Присутствие олеиновой кислоты не приводило к увеличению устойчивости эмульсий. При модификации олеатом натрия при рН 8 образовывались эмульсии, устойчивые к коалесценции, доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии была равна 0.79. При рН 6 эмульсии с олеатом натрия были неустойчивыми.

Модификация наночастиц ПАВ ряда Tween и СТАВ значительно влияла на устойчивость эмульсий при всех исследованных значениях рН дисперсионной среды. Присутствие в эмульсиях данных ПАВ способствовало образованию гелеобразной сетки из агрегированных наночастиц Ludox HS-30. При добавлении в систему Tween 20, Tween 40 или Tween 80 гелеобразная сетка была менее прочной, и доля дисперсной фазы возрастала до 0.62–0.67. В эмульсиях с СТАВ гелеобразная сетка была более прочной. Доля дисперсной фазы увеличивалась незначительно – от 0.50 до 0.54–0.55. Синергетическое действие наночастиц и ПАВ ряда Tween и СТАВ было наиболее сильным при значениях рН дисперсионной среды эмульсий 6 и 8. В присутствии немодифициро-

ванных наночастиц эмульсии были неустойчивыми и расслаивались практически сразу же после получения. При стабилизации наночастицами, модифицированными данными ПАВ, формировались эмульсии, устойчивые к коалесценции и обратной седиментации в течение длительного времени.

## ВЫВОДЫ

Проведенное в данной работе исследование стабилизации прямых эмульсий Пикеринга немодифицированными наночастицами диоксида кремния показало, что устойчивые к коалесценции эмульсии образуются в присутствии положительно заряженных наночастиц Ludox CL при рН дисперсионной среды 6 и отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 при рН 2 и 4. Эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL при рН 8, были устойчивы как к коалесценции, так и к обратной седиментации за счет образования гелеобразной сетки из агрегированных наночастиц.

Модификация наночастиц Ludox CL и Ludox HS-30 анионогенными олеиновой кислотой и олеатом натрия не привела к увеличению устойчивости эмульсий с рН дисперсионной среды 2–8.

Влияние модификации наночастиц неионогенными ПАВ ряда Tween и катионогенным СТАВ на стабильность эмульсий было различным. Модификация наночастиц Ludox CL данными ПАВ при рН 2–8 не приводила к увеличению устойчивости эмульсий. Устойчивость эмульсий, стабилизированных модифицированными наночастицами Ludox HS-30, заметно возрастала при всех исследованных значениях рН. Присутствие Tween 20, Tween 40, Tween 80 или СТАВ способствовало образованию гелеобразной сетки из агрегированных наночастиц Ludox HS-30. В результате образования гелеобразной структуры в дисперсионной среде при рН 2 и 4 эмульсии, которые в отсутствие данных ПАВ были устойчивы только к коалесценции, приобрели устойчивость к обратной седиментации.

Наиболее заметное синергетическое действие наночастиц Ludox HS-30 и ПАВ ряда Tween и СТАВ проявлялось при значениях рН 6 и 8. Эмульсии, стабилизированные немодифицированными наночастицами Ludox HS-30, расслаивались практически сразу же после получения. При стабилизации только ПАВ, получались эмульсии, устойчивые к коалесценции, но неустойчивые к обратной седиментации. Модифицирование наночастиц Ludox HS-30 с помощью Tween 20, Tween 40, Tween 80 или СТАВ приводило к образованию эмульсий, устойчивых и к коалесценции, и к обратной седиментации.



Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (контракт № 10.4650.2017/6.7) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 16-03-00658.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binks B.P.* // *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 7. P. 21.
2. *Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 100–102. P. 503.
3. *Grate J.W., Warner M.G., Pittman J.W., Dehoff K.J., Witsma T.W., Zhang C., Oostrom M.* // *Water Resour. Res.* 2013. V. 49. P. 4724.
4. *Balard H., Papirer E., Khalfi A., Barthel H.* // *Compos. Interfaces.* 1998. V. 6. P. 19.
5. *Sun Q., Li Z., Li S., Jiang L., Wang J., Wang P.* // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 2384.
6. *Maas M., Silvério C.C., Laube J., Rezwani K.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 501. P. 256.
7. *Saleh N., Sarbu T., Sirk K., Lowry G.V., Matyjaszewski K., Tilton R.D.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 9873.
8. *Binks B.P., Liu W., Rodrigues J.A.* // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 4443.
9. *Binks B.P., Rodrigues J.A., Frith W.J.* // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 3626.
10. *Zhu Y., Jiang J., Liu K., Cui Z., Binks B.P.* // *Langmuir.* 2015. V. 31. P. 3301.
11. *Binks B.P., Rodrigues J.A.* // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 7436.
12. *Whitby C.P., Fornasiero D., Ralston J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 329. P. 173.
13. *Li J., Stöver H.D.H.* // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 13237.
14. *Santini E., Guzmán E., Ferrari M., Liggieri L.* // *Colloids Surf. A.* 2014. V. 460. P. 333.
15. *Sadeghpour A., Pirolto F., Glatter O.* // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 6004.
16. *Zhu Y., Fu T., Liu K., Lin Q., Pei X., Jiang J., Cui Z., Binks B.P.* // *Langmuir.* 2017. V. 33. P. 5724.
17. *Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E.* // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 202. P. 1.
18. *Sun Q., Li Z., Li S., Jiang L., Wang J., Wang P.* // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 2384.
19. *Despert G., Oberdisse J.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 7604.
20. *Eskandar N.G., Simovic S., Prestidge C.A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 358. P. 217.
21. *Midmore B.R.* // *Colloids Surf. A.* 1998. V. 132. P. 257.
22. *Alison L., Ruhs P.A., Tervoort E., Teleki A., Zanini M., Isa L., Studart A.R.* // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 13446.
23. *Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 300.
24. *Gmür T.A., Goel A., Brown M.A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 16617.
25. *Van der Meer P., Saveyn H., Kassa S.B., Doyen W., Leysen R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 1408.
26. *Ho O.B.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 198. P. 249.
27. *Miraglia D.B., Rodriguez J.L., Minardi R.M., Schulz P.C.* // *J. Surfact. Deterg.* 2011. V. 14. P. 401.
28. *Kruglyakov P.M.* *Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles.* Amsterdam: Elsevier, 2000.
29. *Yurtov E.V., Koroleva M.Yu.* // *ACS Symp. Ser.* 1996. V. 642. P. 89.
30. *Koroleva M., Tokarev A., Yurtov E.* // *Colloids Surf. A.* 2015. V. 481. P. 237.