

УДК 544.77

РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ КАК ЭМУЛЬГАТОРОВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Ищенко А.В., Баскаков П.С., Строкова В.В., Молчанов А.О.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород,
e-mail: alina.ishchenko.92@mail.ru*

На сегодняшний день выпускается большое количество эмульсий на основе силиконовых смол типа «масло в воде». Для получения устойчивых к расслоению и коагуляции дисперсных систем важным является выбор стабилизирующего компонента. Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве эмульгатора позволяет создать вокруг дисперсной фазы защитную оболочку, которая формируется на поверхности капли за счет адсорбции и определенной ориентации дифильных молекул. Для определения эмульгатора с рациональными коллоидно-химическими свойствами был проведен сравнительный анализ методов оценки качественных характеристик неионогенных ПАВ. Исследование высококонцентрированных растворов эмульгатора позволило предположить их использование в качестве дисперсионной среды для получения эмульсий с высоким содержанием дисперсной фазы – от 40% и более. Изучение характера зависимости поверхностного натяжения от вязкости позволило установить влияние концентрации раствора ПАВ на скорость изменения поверхностного натяжения. Проанализировав вышеупомянутые показатели стабилизаторов, установили, что ПАВ с равными значениями гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) не всегда имеют одинаковые свойства. Линейно аппроксимировав полученные значения углового коэффициента зависимости отношения поверхностного натяжения к вязкости от концентрации и ГЛБ, выявили переход через точку мицеллообразования, который характеризует растворимость ПАВ, определяющую стабилизирующую способность эмульгатора. Таким образом, на основании полученных данных в качестве критерия сравнительной оценки неионогенных ПАВ для их последующего использования в качестве стабилизатора-эмульгатора был предложен угловой коэффициент зависимости поверхностного натяжения относительно вязкости при изменении концентрации. Данный коэффициент представляет собой интегральный численный показатель, включающий как стандартные характеристики ПАВ (ККМ, ГЛБ, растворимость), так и зависящие от концентрационных параметров (вязкость, поверхностное натяжение).

Ключевые слова: неионогенные поверхностно-активные вещества, вязкость, поверхностное натяжение, мицеллообразование, поливинилловый спирт, поливинилипирролидон, карбоксиметилцеллюлоза, полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат, полиэтиленгликоль

DEVELOPMENT OF A COMPARATIVE CRITERIA FOR EVALUATION OF NONIONIC SURFACE-ACTIVE AGENTS AS DISPERSE SYSTEMS EMULSIFIERS

Ishhenko A.V., Baskakov P.S., Strokov V.V., Molchanov A.O.

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod,
e-mail: alina.ishchenko.92@mail.ru*

Nowadays, a large number of emulsions based on silicone resins of «oil in water» type are produced. To obtain stable to splitting and coagulation dispersible systems it is important to choose a stabilizing component. The use of surface active agents as an emulsifier makes it possible to create a protective shell around the dispersed phase, which forms on the surface of the drop due to adsorption and a certain orientation of the diphilic molecules. To determine the emulsifier with rational colloidal-chemical properties, a comparative analysis of the methods for evaluating the qualitative characteristics of nonionic surface active agents was carried out. The study of highly concentrated solutions of the emulsifier made it possible to assume their application as a dispersion medium for obtaining emulsions with a high content of dispersed phase – from 40% or more. A study of the nature of the surface tension and viscosity made it possible to determine the effect of the concentration of the surface active agent solution on the rate of change in the surface tension. Analyzing the mentioned indicators of stabilizers, it was established that surface active agents with equal values of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) do not always have the same properties. Having linearly approximated the obtained values of the angular coefficient and the HLB, a transition through the micelle formation point, which characterizes the solubility of the surface active agent, determining the stabilizing capacity of the emulsifier, was revealed. Thus, on the basis of the obtained data, an angular coefficient of the dependence of the surface tension on the viscosity with a change in concentration was proposed as a criterion for a comparative evaluation of nonionic surface active agents for their subsequent use as a stabilizer-emulsifier. This coefficient is an integral numerical index that includes both the standard characteristics of surface active agents (critical concentration of micelle formation, HLB, solubility), and depending on the concentration parameters (viscosity, surface tension).

Keywords: nonionic surface-active agents, viscosity, surface tension, micelle formation, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, carboxymethylcellulose, polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate, polyethylene glycol

В настоящее время для защиты различных материалов от воздействия негативных факторов все большее распространение получили эмульсии на основе силоксанов ввиду их высокой гидрофобизирующей способности и относительно низкой сто-

имости. Однако не до конца изученными остаются вопросы устойчивости во времени таких дисперсных систем.

Использование стандартного в качестве эмульгатора желатина не всегда позволяет получить дисперсную систему, устойчивую

к процессам агрегации капель дисперсной фазы. Применение коллоидных неионогенных ПАВ способствует формированию долговечной эмульсии. Также важным остается достижение максимальной концентрации силоксана в дисперсии при использовании высококонцентрированной дисперсионной среды.

Цель исследования: изучение коллоидно-химических свойств неионогенных ПАВ с целью подбора критерия их оценки как эмульгатора дисперсных систем.

Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие виды неионогенных ПАВ: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), полиоксидилен (20) сорбитан моноолеат (ТВИН), полиэтиленгликоль (ПЭГ). Для их разбавления применяли бидистиллированную воду.

Исследования вязкости неионогенных ПАВ проводили при помощи ротационного вискозиметра Rheotest RN4.1, используя цилиндрическую измерительную систему. Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ определяли методом пластины Вильгельми на тензиометре Kruss серии K100.

Результаты исследования и их обсуждение

Существует множество методов оценки качественных характеристик ПАВ. Определение стандартных параметров основано на измерении поверхностного натяжения, электропроводности, вязкости, мутности, асмаического давления, показателя преломления и т.д., в зависимости от его концентрации в растворе [1–3].

Одной из таких характеристик является предельная адсорбция по Гиббсу. Она характеризует максимальную концентрацию вещества на единицу площади в поверхностном слое раствора по сравнению с его содержанием в объеме фазы. Гиббсовская адсорбция является положительной в случае, если концентрация адсорбата в поверхностном слое больше его концентрации в объеме. В противном случае адсорбция будет отрицательной. Явление адсорбции сопровождается понижением поверхностного натяжения с ростом концентрации, что описывает уравнение Гиббса [4]. Также данная зависимость хорошо описывается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\sigma_0 - \sigma = b \cdot \ln(1 + aC),$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды; C – концентрация ПАВ; b и a – эм-

пирические постоянные; σ – поверхностное натяжение раствора [5].

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) характеризует минимальную концентрацию ПАВ в системе, выше которой происходит образование мицелл. В зависимости от концентрации ПАВ, в которой образуются мицеллы, они будут иметь определенную форму: при увеличении концентрации ККМ наблюдается увеличение размера мицеллы и изменение ее типа. В соответствии с принципом Кюри – Вульфа ядро мицеллы образует микрокапелька углеводорода, что соответствует сферической форме (мицелла Хартли). По мере увеличения содержания ПАВ в растворе мицеллы самопроизвольно перестраиваются в асимметричные эллипсоидные агрегаты, которые затем превращаются в цилиндрические (мицеллы МакБена). Процесс превращения мицелл сферической формы в анизометрическую характеризуется узким диапазоном содержания ПАВ в растворе, называемом «второй критической концентрацией мицеллообразования» ($ККМ_2$). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ цилиндрические частицы располагаются параллельно относительно друг друга и агрегируют в гексагональные композиции. После чего в еще более концентрированных системах вышеуказанных структур молекулы ПАВ образуют поочередно расположенные слои полярных групп и радикалов углеводорода, которые формируют пластинчатые мицеллы (мицеллы Дебая) ($ККМ_3$) [6].

Одним из показателей, характеризующих свойства ПАВ для создания устойчивых к седиментации лиофобных эмульсий, является ГЛБ. Численное значение ГЛБ является относительно условным и определяется несколькими способами. Первый и основной способ нахождения ГЛБ был разработан Гриффином и включал в себя определение избирательной способности ПАВ к образованию и стабилизации прямых (масло в воде) или обратных (вода в масле) эмульсий. Система считалась устойчивой при проявлении седиментационной устойчивости, а именно в отсутствии отделения растворителя. Условность в данном понимании состояла в том, что числа ГЛБ для некоторых соединений были выбраны относительно символично, в частности для олеата натрия – 18, триэтаноламина – 12, для олеиновой кислоты – 1 [7]. В дальнейшем полученные результаты чисел ГЛБ были интерполированы к составу ПАВ [8, 9], что позволило достаточно точно опреде-

лять ГЛБ неионогенных ПАВ и их смесей теоретически, не прибегая к эмпирическим данным с низкой точностью. Поскольку современное представление о седиментационной и агрегативной устойчивости эмульсий рассматривается гораздо шире, в том числе учитываются кинетические, термодинамические, энтропийные, адсорбционно-сольватные и другие факторы, точка зрения на коллоидную устойчивость эмульсий с позиции физико-химических условий ГЛБ оказывается сильно утрированной. К примеру, термодинамический фактор хорошо обеспечивает устойчивость эмульсии высоковязкой фракции при отделении от нее растворителя, что по принципу ГЛБ считается отсутствием равновесия коллоидной системы.

С целью подбора стабилизатора дисперсной системы для достижения наилучших физико-химических показателей был проведен сравнительный анализ выше заявленных неионогенных ПАВ. Поскольку данные ПАВ имеют различные уровни ГЛБ,

молекулярную массу, химический состав и строение (табл. 1), было решено проводить исследование при различных концентрациях раствора не только в зависимости от поверхностного натяжения, но и по изменению пластической вязкости (модели Шведова – Бингама).

Как известно из уравнения Пуазейля, скорость движения жидкости в цилиндрическом объеме зависит от следующих величин:

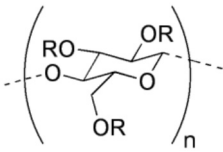
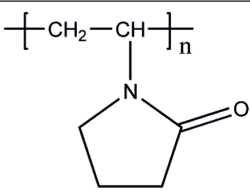
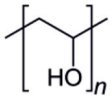
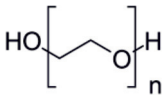
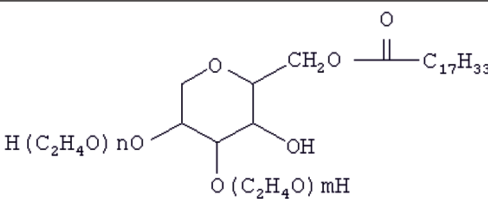
$$v = \frac{R^2}{8\eta} \cdot \frac{p_1 - p_2}{l},$$

где R и l – радиус и длина выделенного цилиндра жидкости; η – динамическая вязкость; $p_1 - p_2$ – разность давлений на концах цилиндра; v – скорость течения жидкости, м/с.

Ввиду того, что разность давлений на концах цилиндра и последующее изменение объемного расхода зависит от влияния осмотического давления в условном капилляре, вызванного поверхностным натяжением, можно утверждать что: $\sigma = (p_1 - p_2)R$.

Таблица 1

Справочные значения ГЛБ исследуемых неионогенных ПАВ [10]

Наименование	Химическая структура	Молекулярная масса	Значение ГЛБ
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) []	 $R = H \text{ or } CH_2CO_2H$	25000–30000	10,5
Поливинилпирролидон (ПВП) []		10000–15000	14,8
Поливиниловый спирт (ПВС) []		10000–20000	8
Полиэтиленгликоль (ПЭГ) []		300	20
Полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (ТВИН) []	 где $n + m = 20$	1310	15

В итоге скорость течения жидкости в капилляре равна

$$v = \frac{\sigma R}{8\eta l}.$$

Исходя из чего, можно предположить, что

$$\frac{\sigma}{\eta} = v \text{const},$$

где $\text{const} = 8l/R$ – параметр постоянный при разных условиях эксперимента.

Соответственно, можно отметить, что скорость движения раствора в единичном цилиндрическом объеме прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно – динамической вязкости. Причем при переводе круглого сечения через эквивалентный гидравлический диаметр выражение становится действительно для любой призмы.

Применительно для растворов ПАВ данное выражение может оценивать эффективность транспорта молекул ПАВ из центрального объема на межфазную границу, на которой происходит измерение поверхностного натяжения.

Для оценки предложенного выражения было решено проводить совместные испытания поверхностного натяжения на тензиометре K100 (KRUS) и ротационном вискозиметре RN 4.1 (Rheotest). Изучение проводилось посредством приготовления проб путем разбавления концентрированных растворов ПАВ. При этом разбавление проб для изучения вязкости прекращалось при отсутствии изменения относительно погрешности прибора. В этом случае раствор ПАВ считался низкоконтрированным и для данных условий исследования не подходил.

Исследование показало, что растворы неионногенных ПАВ на основе ТВИН и ПВП (рисунок, а, г) со сходными значениями ГЛБ (15 и 14,8 соответственно) показывают совершенно разную зависимость поверхностного натяжения и динамическую вязкость при высоких концентрациях в растворе (более 100 г/л). У раствора на основе ТВИН наблюдается рост вязкости от 7,9 до 24, 5 мПа·с при увеличении концентрации от 60 до 310 г/л. При этом поверхностное натяжение снижается от 37 до 33 Н/м. Состав на основе ПВП не отличается значительным повышением вязкости системы от 1,2 до 2,6 мПа·с при увеличении концентрации раствора до 150 г/л.

Сравнение поверхностных свойств КМЦ и ПЭГ показало следующее. Каждый из них задает граничные условия эксперимента: ПЭГ – как самый медленно загущающийся

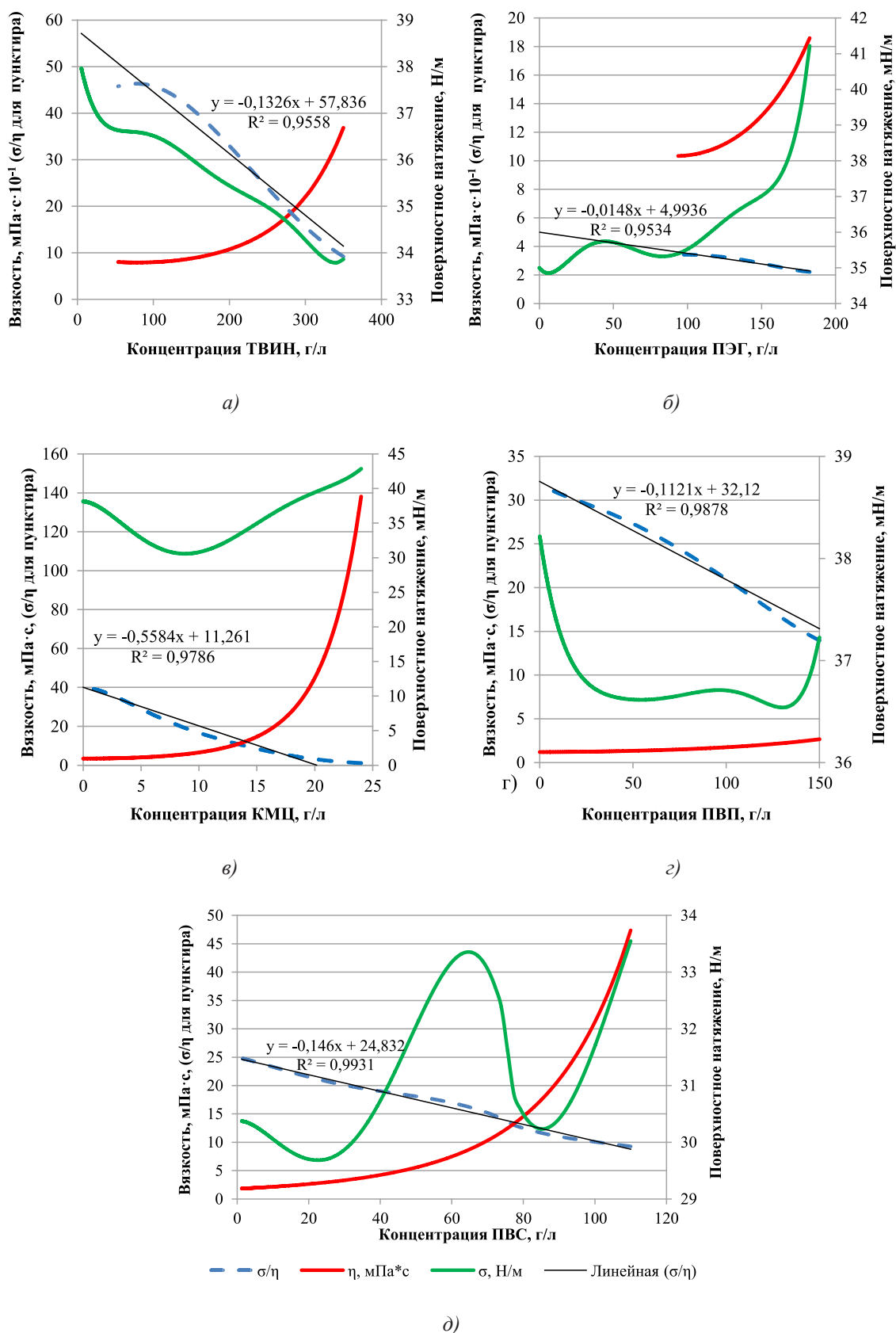
эмульгатор относительно поверхностного натяжения при повышении концентрации, а КМЦ – наоборот, как сильный загуститель. Ввиду этого была проведена аппроксимация графика зависимости $\sigma/\eta = f(c)$ методом наименьших квадратов. Самой достоверной для всех случаев оказалась линейная зависимость поверхностного натяжения относительно вязкости при изменении концентрации, имеющая угловой коэффициент k , который решено было оценивать по модулю ($|k|$). Ожидаемо самым низким значением по модулю углового коэффициента характеризуется ПЭГ. Это объясняется тем, что рост поверхностного натяжения относительно вязкости при увеличении концентрации связан исключительно с увеличением объемного содержания ПЭГ, вызванного, скорее всего, повышением количества мицеллярных структур. Результаты для каждого ПАВ были проранжированы в зависимости от углового коэффициента, аппроксимированного уравнением $\sigma/\eta = kc + b$ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ранжирования ПАВ в зависимости от углового коэффициента k

№	ПАВ	$ k = d(\sigma/\eta)/dc $	ГЛБ
1	ПЭГ	0,0148	20,0
2	ПВП	0,1121	14,8
3	ТВИН	0,1326	15,0
4	ПВС	0,1460	8,0
5	КМЦ	0,5584	10,5

Видно, что в целом существует некоторая зависимость коэффициента k и значения ГЛБ. Резкое изменение значения данного параметра, как в случае КМЦ и ПЭГ, может свидетельствовать о переходе концентрации через точку мицеллообразования в случае ПЭГ и отсутствии ее, как в случае КМЦ. Данный параметр также может характеризовать важную для прямых неионногенных эмульгаторов-стабилизаторов растворов в воде, которая по правилу фаз Банкрофта определяет стабилизирующую роль ПАВ. Так, ПВС, демонстрирующий низкое поверхностное натяжение в широком диапазоне концентраций (от 2 до 9%), показывает высокую скорость увеличения вязкости, обусловленную его высокой растворимостью в воде и, как следствие, лучшую стабилизацию получаемых прямых эмульсий на его основе [11, 12]. Для сравнения КМЦ показывает низкое значение поверхностного натяжения в более узком диапазоне концентраций (0,6–1,2%) и дальнейший его рост, связанный с сильным загущением.



Влияние изменения содержания ПАВ в водном растворе на динамическую вязкость (η), поверхностное натяжение (σ), относительную скорость переноса ПАВ (σ/η) и ее линейного приближения (Линейная (σ/η)) для: а) ТВИН; б) ПЭГ; в) КМЦ, г) ПВП; д) ПВС

Заключение

Результаты исследования показали, что помимо стандартизированных характеристик ПАВ, таких как ГЛБ, ККМ, поверхностное натяжение и растворимость в воде при сравнении эмульгирующей способности ПАВ необходимо устанавливать скорость изменения поверхностного натяжения относительно вязкости в зависимости от концентрации путем линейной аппроксимации. Полученный данным путем угловой коэффициент позволяет эффективно оценивать эмульгирующую способность ПАВ относительно своей растворимости. Таким образом, данный коэффициент представляет собой интегральный численный показатель, включающий ККМ, ГЛБ, растворимость, вязкость, поверхностное натяжение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для научных школ НШ-2724.2018.8 и в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы

1. Зависимость реологических характеристик межфазных слоев ПАВ на границе раздела фаз углеводород – вода от их строения / Ф.Ф. Насырова [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 20. – С. 63–65.
2. Характеристика взаимодействия поверхностно-активных веществ на границе вода/масло при разработке микроэмульсионных систем / Т.В. Тихонова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 11. – С. 24–31.
3. Сардушкин М.В. Подбор стабилизатора и отработка основных стадий капсулирования рифампицина / М.В. Сардушкин, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 11. – С. 64–68.
4. Полуэктова В.А. Адсорбция флороглюцинофурфурольных олигомеров на поверхности полимерминеральных дисперсий / В.А. Полуэктова, Е.П. Кожанова, А.Е. Кудина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 10. – С. 116–122.
5. Малов В.А. Метод расчёта толщины поверхностного слоя растворов неионогенных поверхностно-активных веществ / В.А. Малов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 15. – С. 23–24.
6. Мchedlov-Petrosyan N.O. Коллоидные поверхностно-активные вещества: учебно-методическое пособие / Н.О. Мchedlov-Petrosyan, А.В. Лебедь, В.И. Лебедь. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. – 72 с.
7. Киенская К.И. Свойства и применение ПАВ: конспект лекций / К.И. Киенская. – М., 2016. – 166 с.
8. William C. Griffin Classification of Surface-Active Agents by HLB // Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 1949. T. 1 (5). P. 311–326.
9. Davies J.T. A quantitative kinetic theory of emulsion type I. Physical chemistry of emulsifying agents, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces // Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity, Butterworths, London. 1957. P. 426–438.
10. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции / М.Ю. Плетнев. – М.: Кламель, 2002. – 768 с.
11. О растворной системе поливинилового спирта – вода / С.В. Алексеева [и др.] // Актуальные проблемы и достижения в естественных и математических науках: сб. науч. трудов по итогам междунар. научно-практ. конф. – 2015. – С. 67–72.
12. Особенности применения поливинилового спирта и поливинилхлорида в огнезащитных вспучивающихся красках / С.А. Шумилов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 1–2. – С. 54–57.
1. Zavisimost' reologicheskikh karakteristik mezhfazny'x sloev PAV na granice razdela faz uglevodород – voda ot ix stroeniya / F.F. Nasyrova [i dr.] // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. – 2016. – T. 19, № 20. – P. 63–65.
2. Karakteristika vzaimodejstviya poverxnostno-aktivny'x veshhestv na granice voda/maslo pri razrabotke mikroemul'sionny'x sistem / T.V. Tikhonova [i dr.] // Butlerovskie soobshheniya. – 2012. – T. 32, № 11. – P. 24–31.
3. Sardushkin M.V. Podbor stabilizatora i otrabotka osnovny'x stadij kapsulirovaniya rifampicina / M.V. Sardushkin, K.I. Kienskaya, G.V. Avramenko // Butlerovskie soobshheniya. 2012. – T. 32, № 11. – P. 64–68.
4. Polue'ktova V.A. Adsorbciya floriglyucinfurfurol'ny'x oligomerov na poverxnosti polimermineral'ny'x dispersij / V.A. Polue'ktova, E.P. Kozhanova, A.E. Kudina // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuxova. – 2017. – № 10. – P. 116–122.
5. Malov V.A. Metod raschyota tolshhiny' poverxnostnogo sloya rastvorov neionogenny'x poverxnostno-aktivny'x veshhestv / V.A. Malov // Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (texnicheskogo universiteta). – 2012. – № 15. – P. 23–24.
6. Mchedlov-Petrosyan N.O. Kolloidny'e poverxnostno-aktivny'e veshhestva: uchebno-metodicheskoe posobie / N.O. Mchedlov-Petrosyan, A.V. Lebed', V.I. Lebed'. – X.: XNU imeni V.N. Karazina, 2009. – 72 p.
7. Kienskaya K.I. Svoystva i primeneniye PAV: konspekt lekciy / K.I. Kienskaya. – M., 2016. – 166 p.
8. William C. Griffin Classification of Surface-Active Agents by HLB // Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 1949. T. 1 (5). R. 311–326.
9. Davies J.T. A quantitative kinetic theory of emulsion type I. Physical chemistry of emulsifying agents, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces // Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity, Butterworths, London. 1957. P. 426–438.
10. Pletnev M.Yu. Poverxnostno-aktivny'e veshhestva i kompozicii / M.Yu. Pletnev. – M.: Klavel', 2002. – 768 p.
11. O rastvornoj sisteme polivinilovy'j spirt – voda / S.V. Alekseeva [i dr.] // Aktual'ny'e problemy i dostizheniya v estestvenny'x i matematicheskix naukax: sb. nauch. trudov po itogam mezhdunar. nauchno-prakt. konf. – 2015. – P. 67–72.
12. Osobennosti primeneniya polivinilovogo spirta i polivinilxlorida v ognезashhitny'x vspuchivayushhixysa kraskax / S.A. Shumilov [i dr.] // Lakokrasochny'e materialy i ix primeneniye. – 2016. – № 1–2. – P. 54–57.

References