

С. И. Мишина, Н. Г. Вилкова, Д. С. Федулаева,
Г. А. Новикова

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА НА ОСНОВЕ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МАСЕЛ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОФОБНЫМ АЭРОСИЛОМ И ПОЛИСОРБАТОМ-60

Ключевые слова: эмульсия Пикеринга, аэросил R972, полисорбат-60, межфазное натяжение, краевой угол смачивания, моторное масло, трансформаторное масло, эффект бронирования, конкурентная адсорбция

Исследованы коллоидно-химические свойства эмульсий Пикеринга на основе моторного масла SAE 5W-30 и трансформаторного масла гидрокрекинга ГК, стабилизированных гидрофобным диоксидом кремния (аэросил R972) в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества полисорбата-60 (или Твин-60). Методом сталагмометрии с использованием сталагмометра СТ-2 с изогнутым капилляром измерено эффективное межфазное натяжение на границе раздела масло/вода, а также качественно оценено поверхностное натяжение трансформаторного масла на границе масла с воздухом в зависимости от присутствия частиц аэросила. Показано, что введение аэросила R972 повышает эффективное межфазное натяжение на границе масло/вода на 4–21 мДж/м² вследствие так называемого «эффекта бронирования» – механического сопротивления структурированного слоя частиц отрыву капли; независимое подтверждение этого эффекта получено на границе трансформаторное масло/воздух, где введение аэросила увеличивает перемещение поршня сталагмометра в момент отрыва пузырька на 80%. Методом анализа профиля капли измерены краевые углы смачивания частиц аэросила масляной фазой и водной фазой при различных концентрациях Твин-60 для обоих масел. При концентрации Твин-60 0,09% краевой угол составляет $\theta \approx 85\text{--}92^\circ$, что соответствует максимальной энергии адсорбции частиц и оптимальным условиям стабилизации прямой эмульсии типа масло/вода. Эмульсии оптимального состава сохраняют агрегативную устойчивость в течение не менее двух месяцев без признаков расслоения. Совокупность данных интерпретирована в рамках модели конкурентной адсорбции частиц и молекул ПАВ с выделением трёх областей составов, качественно различающихся механизмом стабилизации.

S. I. Mishina, N. G. Vilkova, D. S. Fedulaeva,
G. A. Novikova

COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF PICKERING EMULSIONS BASED ON INDUSTRIAL OILS STABILIZED WITH HYDROPHOBIC AEROSIL AND POLYSORBATE-60

Keywords: Pickering emulsion, Aerosil R972, polysorbate-60, interfacial tension, contact angle, motor oil, transformer oil, armoring effect, competitive adsorption.

The colloidal-chemical properties of Pickering emulsions based on SAE 5W-30 motor oil and hydrocracked transformer oil (GK), stabilized with hydrophobic silicon dioxide (Aerosil R972) in the presence of the nonionic surfactant polysorbate-60 (or Tween-60), were studied. Using stalagmometry with an ST-2 stalagmometer with a curved capillary, the effective interfacial tension at the oil/water interface was measured, and the surface tension of transformer oil at the oil/air interface was qualitatively estimated depending on the presence of aerosil particles. It was shown that the introduction of Aerosil R972 increases the effective interfacial tension at the oil/water interface by 4–21 mJ/m² due to the so-called "booking effect" – the mechanical resistance of a structured layer of particles to droplet detachment. Independent confirmation of this effect was obtained at the transformer oil/air interface, where the introduction of aerosil increases the displacement of the stalagmometer piston at the moment of bubble detachment by 80%. Using droplet profile analysis, the contact angles of aerosil particles with the oil phase and the aqueous phase were measured at different concentrations of Tween-60 for both oils. At a Tween-60 concentration of 0.09%, the contact angle is $\theta \approx 85\text{--}92^\circ$, which corresponds to the maximum particle adsorption energy and optimal conditions for stabilizing a direct oil/water emulsion. Emulsions with optimal compositions maintain aggregation stability for at least two months without signs of separation. The dataset is interpreted within the framework of a model of competitive adsorption of particles and surfactant molecules, identifying three compositional regions with qualitatively different stabilization mechanisms.

Введение

Эмульсии Пикеринга – дисперсные системы, в которых роль эмульгатора выполняют твёрдые частицы, необратимо адсорбирующиеся на межфазной границе масло/вода, – известны со времён классических работ Рамсдена и Пикеринга [1]. Интерес к ним обусловлен прежде всего исключительной устойчивостью к коалесценции [2, 3]. Энергия адсорбции частицы радиуса r на межфазной границе с натяжением σ описывается уравнением:

$$\Delta G = \pi r^2 \sigma (1 \pm \cos \theta)^2,$$

где θ – краевой угол смачивания, измеренный через водную фазу. При θ , близком к 90° , величина ΔG на несколько порядков превышает тепловую энергию kT , что делает адсорбцию практически необратимой [2, 4]. Этим эмульсии Пикеринга принципиально отличаются от систем, стабилизированных ПАВ, где адсорбция молекул термодинамически обратима и не может обеспечить столь же долговременную защиту от коалесценции [2, 5].

Тип образующейся эмульсии определяется значением θ : при $\theta < 90^\circ$ частицы смачиваются преимущественно водой и стабилизируют прямые эмульсии

O/W; при $\theta > 90^\circ$ – обратные W/O [2, 6]. Управление смачиваемостью частиц – центральная задача при разработке эмульсий Пикеринга [7, 8].

Среди неорганических стабилизаторов широко применяется пирогенный диоксид кремния [3, 6]. Гидрофобный аэросил R972, поверхность которого модифицирована диметилдихлорсиланом, в отсутствие ПАВ располагается преимущественно в масляной фазе [4, 7]. Введение неионогенного ПАВ – полисорбата-60 (Твин-60, ГЛБ $\approx 14,9$) – позволяет целенаправленно регулировать смачиваемость частиц: молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности аэросила, снижая эффективный краевой угол и переводя частицы в состояние, благоприятное для стабилизации прямой эмульсии [9]. Одновременно Твин-60 снижает термодинамическое межфазное натяжение, облегчая диспергирование масляной фазы при гомогенизации. Однако взаимодействие этих двух эффектов нелинейно: избыток ПАВ способен не улучшать, а разрушать стабилизирующий слой частиц [5].

Важным аспектом является принципиальное различие между термодинамическим и эффективным межфазным натяжением в системах с твёрдыми частицами. При наличии на межфазной границе плотного слоя частиц сталагмометрический метод регистрирует не только работу против поверхностного натяжения, но и работу против механического сопротивления этого слоя – «эффект бронирования» (armoring effect) [10, 11]. Рост измеряемого $\sigma_{\text{эфф}}$ при добавлении частиц означает не термодинамическую дестабилизацию, а успешное формирование слоя Пикеринга [11, 12].

Практическая мотивация настоящей работы связана с задачами экологического мониторинга: сточные воды предприятий машиностроения содержат преимущественно эмульгированные промышленные масла, для количественного анализа которых перспективно создание стандартных образцов с заданным и долговременно стабильным составом [13]. Эмульсии Пикеринга рассматриваются как перспективная платформа для подобных задач благодаря возможности точного управления составом и долговременной стабильности [14, 15].

Цель настоящей работы – установление механизма стабилизации и условий достижения максимальной долговременной устойчивости эмульсий Пикеринга по результатам измерения эффективного межфазного натяжения и краевых углов смачивания частиц аэросила R972 в системах на основе моторного и трансформаторного масел при варьировании концентрации Твин-60.

Материалы и методы

Материалы

В работе использованы: масло моторное SAE 5W-30 (плотность 872 кг/м^3), масло трансформаторное гидрокрекинга ГК (плотность 860 кг/м^3), аэросил R972 (гидрофобный пирогенный SiO_2 , модифицированный диметилдихлорсиланом, удельная поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$, Evonik Industries), полисорбат-60 (Твин-60, ГЛБ $14,9$), бензол (х.ч., плотность 879 кг/м^3), дистиллированная вода ($\rho = 998 \text{ кг/м}^3$).

Приготовление эмульсий

Масляную фазу готовили диспергированием аэросила R972 в масле при постоянном перемешивании в течение 5 мин до полного смачивания частиц. Водную фазу готовили растворением Твин-60 в дистиллированной воде при перемешивании в течение 5 мин. Эмульсию получали введением масляной фазы в водную при интенсивном перемешивании ручным гомогенизатором до образования однородной кремообразной системы. Соотношение водной и масляной фаз составляло 7:3 по объёму. Концентрацию Твин-60 в водной фазе варьировали в диапазоне 0,07-0,16%, массовую долю аэросила R972 – 1,0-2,0% от общей массы эмульсии. Оптимальный состав (в пересчёте на 100 г): 72,47% H_2O ; 26,40% масла; 1,04% аэросила R972; 0,09% Твин-60.

Измерение межфазного натяжения

Измерения проводили сталагмометрическим методом (сталагмометр СТ-2) с использованием изогнутого капилляра: капля масла формировалась в водной фазе снизу вверх, что позволяет работать с маслами, плотность которых меньше плотности воды. Регистрировали суммарное перемещение поршня при отрыве фиксированного числа капель: для систем бензол/вода и масло/вода – 10 капель, для всех измерений с пузырьками воздуха – 5 капель. При расчётах использовали перемещение, приходящееся на одну каплю: $h_1 = h/N$, где N – число капель.

Константу прибора определяли по системе бензол/вода ($\sigma_{\text{ref}} = 35,0 \text{ мДж/м}^2$ при 20°C , $N = 10$):

$$K = \left(\frac{\sigma_{\text{ref}}}{\rho_{\text{воды}} - \rho_{\text{бензола}}} \right) \frac{1}{h_{1,\text{ref}}}$$

Эффективное межфазное натяжение для системы масло/вода:

$$\sigma_{\text{эфф}} = K \cdot (\rho_{\text{вода}} - \rho_{\text{масло}}) \cdot \bar{h}_1$$

Дополнительно на границе воздух/трансформаторное масло (с аэросилом и без него) регистрировали перемещение поршня при отрыве пузырьков – для качественной оценки эффекта бронирования на границе масло/воздух. Для каждой системы выполняли не менее трёх параллельных измерений; выбросы исключали по критерию Грабса ($\alpha = 0,05$). Рассчитывали среднее арифметическое $\bar{h}_1$, стандартное отклонение S и относительное стандартное отклонение S_r .

Измерение краевого угла смачивания

Краевой угол смачивания частиц аэросила определяли методом анализа профиля капли. На предметное стекло наносили тонкий слой эмульсии и помещали его этим слоем вниз на кювету с водой. Шприцем выдавливали каплю масла на поверхность эмульсионного слоя со стороны водной фазы (или каплю воды в фазу масла) и фотографировали. По изображению измеряли высоту капли l и диаметр основания $d = 2r$; краевой угол рассчитывали из геометрии сферического сегмента:

$$R = \frac{l^2 + r^2}{2l};$$

$$\theta > 90^\circ: \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{2rl}{r^2 - l^2}, \quad \theta = 180^\circ - \alpha;$$

$$\theta < 90^\circ: \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{2rl}{l^2 - r^2}.$$

Аналогичные измерения выполняли со стороны водной фазы – для капли воды в контакте с масляной фазой.

Оценка устойчивости эмульсий

Эмульсии хранили в герметичных флаконах (15 мл) при 4°C в темноте. Устойчивость оценивали визуально: ежедневно в течение первой недели, затем еженедельно на протяжении двух месяцев. Критерии устойчивости – отсутствие видимого расслоения на фазы, выделения свободного масла, однородная кремообразная консистенция и молочно-белая окраска. Тип эмульсии определяли тестом на разбавление: быстрое диспергирование в воде указывало на O/W, сохранение формы капли – на W/O.

Результаты и обсуждение

Для системы бензол/вода получено $\bar{h}_{10} = 2,958$ мм ($S = 0,054$ мм, $S_r = 1,8\%$, $n = 4$), что соответствует перемещению на одну каплю $\bar{h}_1 = 0,2958$ мм. Проверка по критерию Грабса аномальных значений не выявила. Константа прибора $K = 0,9943$ Дж·м/кг.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 раскрывают два независимых, но взаимосвязанных эффекта. Первый – снижение σ под действием Твин-60. Для моторного масла уже при концентрации 0,10% σ падает с 21,0 до 13,8 мДж/м², а дальнейший рост концентрации до 0,158% приводит лишь к незначительному снижению до 13,0 мДж/м². Это типичное поведение при насыщении адсорбционного слоя ПАВ вблизи ККМ. Исходное межфазное натяжение трансформаторного масла (25,4 мДж/м²) выше, чем моторного (21,0 мДж/м²). Масло гидрокрекинга ГК прошло глубокую очистку и практически лишено полярных компонентов – нафтенных кислот, смол, асфальтенов, которые в необработанных нефтяных маслах сами адсорбируются на границе раздела и снижают σ . Моторное масло SAE 5W-30, напротив, богато присадками с полярными функциональными группами, часть которых поверхностно активна – и уже сама по себе снижает межфазное натяжение.

Второй эффект – повышение $\sigma_{\text{эфф}}$ при введении аэросила. На первый взгляд это кажется парадоксом. Однако парадокс исчезает, если различать термодинамическое и эффективное натяжение. Когда межфазную границу покрывает плотный слой частиц, стагмометр фиксирует не только работу против поверхностного натяжения, но и работу против механического сопротивления этого слоя при отрыве капли – тот самый эффект бронирования. Рост $\sigma_{\text{эфф}}$ – это прямая диагностика успешного формирования слоя Пикеринга, а не признак термодинамической дестабилизации.

В отсутствие Твин-60 добавление аэросила поднимает $\sigma_{\text{эфф}}$ для моторного масла с 21,0 до 42,3

мДж/м² (прирост +21,3 мДж/м²), для трансформаторного – с 25,4 до 29,4 мДж/м² (прирост +4,0 мДж/м²). Более выраженный эффект для моторного масла обусловлен наличием в нем присадок, они конкурируют с частицами аэросила за место на межфазной границе, и в результате этой конкуренции образуется смешанный слой – механически более жесткий и плотный, чем слой чистых частиц на «незагрязненной» границе трансформаторного масла. На это же указывает и повышенный разброс результатов в системах с аэросилом (S_r до 11,2% против 0,5–3,8% без частиц): статистическая неоднородность бронирующего слоя от отрыва к отрыву – сама по себе косвенный признак его существования.

Таблица 1 – Эффективное межфазное натяжение σ на границе масло/вода**

Table 1 – Effective interfacial tension σ at the oil/water interface

Система	n	$\bar{h}_1$, мм	$S \cdot 10^2$, мм	S_r , %	σ , мДж/ м ²
Моторное масло SAE 5W-30 (ММ)					
ММ / вода	4*	0,1680	0,28	1,7	21,0
Масло / 0,10% Твин	4*	0,1100	0,41	3,7	13,8
Масло / 0,128% Твин	4	0,1080	0,28	2,6	13,5
Масло / 0,158% Твин	4	0,1040	0,40	3,8	13,0
Масло + аэросил / вода	4	0,3036	1,14	3,8	42,3
Масло + аэросил / 0,10% Твин	4	0,1860	2,02	10,9	25,9
Масло + аэросил / 0,128% Твин	4	0,1740	1,14	6,5	24,3
Масло + аэросил / 0,158% Твин	4	0,1586	1,66	10,5	22,1
Трансформаторное масло ГК					
Масло / вода	4*	0,1850	0,71	3,8	25,4
Масло + аэросил / вода	4	0,2140	0,10	0,5	29,4
Масло + аэросил / 0,10% Твин	5	0,1174	1,31	11,2	16,1
Масло + аэросил / 0,128% Твин	4*	0,0993	0,10	1,0	13,6
Масло + аэросил / 0,158% Твин	4	0,0970	0,14	1,5	13,3

* исключено одно значение (нестабильный отрыв) по критерию Грабса.

** концентрация ПАВ рассчитана без учета массы частиц

Независимое подтверждение эффекта бронирования получено на границе трансформаторное масло/воздух. При введении аэросила среднее пере-

мещение поршня при отрыве пузырька воздуха возрастает с 0,225 до 0,405 мм – на 80%. Термодинамическое поверхностное натяжение масла не может так резко измениться от добавления 1% твёрдых частиц. Значит, причина роста — механическое сопротивление адсорбционного слоя аэросила на поверхности масляного пузырька. Этот результат показывает, что частицы аэросила R972 бронируют не только границу масло/вода, но и границу масло/воздух.

Отсюда следует важный диагностический вывод: снижение $\sigma_{\text{эфф}}$ в системах с аэросилом при росте концентрации Твин-60 выше 0,128% – не улучшение стабилизации, а её ослабление. Мицеллы Твин-60 начинают вытеснять частицы с межфазной границы, бронирующий слой разрушается. Это предположение получает прямое подтверждение в данных по краевым углам смачивания.

Результаты измерений краевых углов смачивания частиц аэросила со стороны масляной фазы представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Краевые углы смачивания частиц аэросила R972 масляной фазой*

Table 2 – Contact angles of wetting of R972 aerosil particles by the oil phase

Масло	w (Твин-60), %	θ_1 (вода в масле), °	θ_2 (масло в воде), °
Моторное SAE 5W-30	0,07	70,0	83,0
	0,09	79,6	84,7
	0,11	60,0	92,3
Трансформаторное ГК	0,07	115,3	99,0
	0,09	116,3	91,5
	0,11	125,8	128,5

** концентрация ПАВ рассчитана с учетом массы частиц

Из таблицы 2 следует, что сумма θ_1 и θ_2 не равна 180°, хотя для идеальной плоской границы с неизменной поверхностью это равенство должно выполняться. Отклонение физически значимо, т.к. отражает гистерезис краевого угла, обусловленный переориентацией адсорбционного слоя Твин-60 при смене омывающей фазы. В опыте 1 (стекло погружено в масло) молекулы Твин-60 переориентируются, выставляя гидрофильные головки навстречу водной капле. В опыте 2 (стекло в воде) адсорбционный слой формируется в присутствии избытка ПАВ в водной фазе – условия принципиально иные. Поэтому для прогнозирования поведения частицы на межфазной границе в готовой эмульсии более информативен именно θ_2 : он отвечает реальным равновесным условиям.

Рассмотрим θ_2 подробнее. Для моторного масла: 83,0°; 84,7°; 92,3° при концентрациях Твин-60 0,07; 0,09 и 0,11% соответственно. При 0,07–0,09% значения близки к 90° – оптимум. При 0,11% угол возрастает до 92,3°, оставаясь вблизи оптимума – эффект слабый. Для трансформаторного масла картина резче: при 0,07% $\theta_2 = 99,0^\circ$ – частицы смещены в масло, оптимум не достигнут; при 0,09% $\theta_2 = 91,5^\circ$ – наиболее близко к 90°, оптимальные условия; при

0,11% θ_2 скачком вырастает до 128,5° – частицы резко гидрофобизируются и уходят в масляную фазу.

Механизм этого скачка объясняется переходом через ККМ (~0,10%). Ниже ККМ молекулы Твин-60 адсорбируются на гидрофобной поверхности аэросила «хвостами к поверхности», выставляя полиоксидиленовые головки в водную фазу — θ снижается и приближается к 90°. Выше ККМ в воде появляются мицеллы, которые адсорбируются в обратной ориентации: головками к поверхности частицы, хвостами наружу. Внешняя поверхность частицы становится гидрофобной, θ резко растёт, и частицы выталкиваются с межфазной границы обратно в масло. Граница раздела при этом занята монослоем молекул Твин-60 – «частоклом», эффективным против коалесценции на короткое время, но лишённым бронирующего слоя частиц.

Для моторного масла эффект вторичной гидрофобизации значительно слабее (θ_2 вырастает лишь до 92,3°): присадки конкурируют с мицеллами Твин-60 за гидрофобные центры на поверхности аэросила и частично блокируют их адсорбцию в обратной ориентации. Для трансформаторного масла ГК, лишённого поверхностно-активных компонентов, взаимодействие Твин-60 с аэросилом проявляется в чистом виде – отсюда скачок $\Delta\theta \approx +37^\circ$ против всего лишь +8° для моторного.

Данные по краевым углам и по эффективному натяжению согласованы: снижение $\sigma_{\text{эфф}}$ при концентрации Твин-60 выше 0,128% совпадает с ростом θ выше оптимума. Оба наблюдения указывают на одно и то же – ослабление бронирующего слоя.

Совокупность результатов позволяет выделить три качественно различных режима стабилизации (рисунок 1).

Область I (концентрация Твин-60 менее 0,07%): $\sigma_{\text{эфф}}$ высокое, $\theta > 95-99^\circ$. Высокое межфазное натяжение затрудняет диспергирование; смачиваемость частиц далека от оптимальной. Эмульсии расслаиваются в течение нескольких часов–суток.

Область II (0,09%, оптимум): $\sigma_{\text{эфф}} \approx 13-26$ мДж/м², $\theta \approx 85-92^\circ$. Достигается баланс: снижение σ облегчает диспергирование, частицы при $\theta \approx 90^\circ$ формируют плотный бронирующий слой с максимальной энергией адсорбции. Устойчивость – не менее двух месяцев.

Область III (более 0,1%): $\sigma_{\text{эфф}}$ снижается, θ резко растёт выше оптимума. Происходит вторичная гидрофобизация поверхности частиц за счёт адсорбции молекул Твин-60 в обратной ориентации. Частицы аэросила вытесняются в масло, бронирующий слой разрушается. Граница раздела занята монослоем ПАВ. Эмульсия нестабильна, расслаивается в течение нескольких суток.

Долговременная устойчивость в системах Пикиринга определяется не минимальным значением σ , а именно бронирующим слоем частиц как основным барьером против коалесценции: при оптимальном σ диспергирование эффективно, а частицы при $\theta \approx 90^\circ$ немедленно бронируют поверхность образующихся капель.

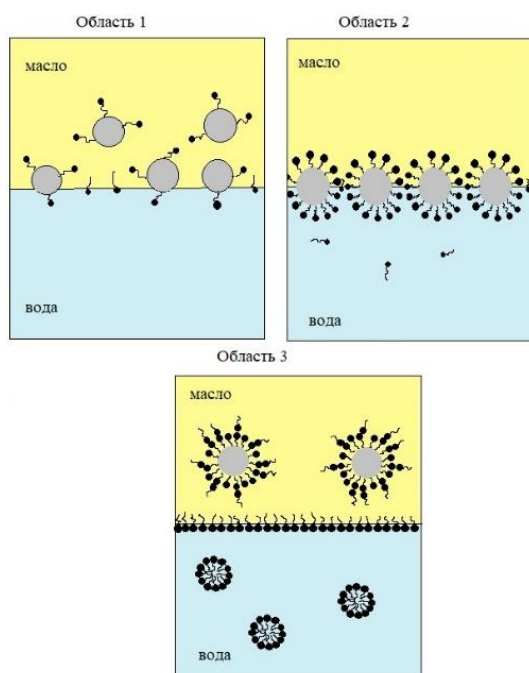


Рис. 1. – Схема механизмов стабилизации эмульсии частицами аэросила R972 в зависимости от концентрации Твин-60: область 1 – концентрация ниже оптимальной; область 2 – оптимальная концентрация; область 3 – концентрация выше ККМ. Измерения проведены в геометрии «масло в воде» (опыт 2)

Fig. 1. – Schematic diagram of the mechanisms of emulsion stabilization by aerosil R972 particles depending on the concentration of Tween-60: region 1 – concentration below the optimum; region 2 – optimum concentration; region 3 – concentration above the CMC. Measurements were carried out in the "oil in water" geometry (experiment 2).

Визуальные наблюдения подтверждают предложенную модель. Эмульсия без аэросила расслаивалась в течение 5–10 мин после прекращения гомогенизации при любой концентрации Твин-60 – одного снижения σ недостаточно для предотвращения коалесценции. Эмульсия с аэросилом без Твин-60 сохраняла видимую однородность 6–8 ч, однако к концу вторых суток полностью расслаивалась: высокое $\sigma_{\text{эфф}}$ не позволяло получить мелкие капли, а при $\theta \gg 90^\circ$ частицы почти не выходили на межфазную границу. При 0,07% Твин-60 однородность сохранялась около двух недель, затем начиналось медленное отделение водной фазы. При 0,11% эмульсия расслаивалась через 3–4 суток с образованием масляного шара – признака ослабленного межфазного барьера. И только при 0,09% Твин-60 за два месяца не обнаружилось ни расслоения, ни изменений цвета или консистенции; тест на разбавление неизменно подтверждал тип О/В.

Таким образом, из приведенного исследования можно сделать следующие выводы. Методом сталагмометрии с изогнутым капилляром установлено, что исходное межфазное натяжение трансформаторного масла ГК на границе с водой (25,4 мДж/м²) превышает аналогичный показатель моторного масла SAE

5W-30 (21,0 мДж/м²) вследствие глубокой очистки масла гидрокрекинга и минимального содержания поверхностно-активных компонентов. Присутствие аэросила R972 повышает эффективное межфазное натяжение на границе масло/вода: на 21,3 мДж/м² для моторного и на 4,0 мДж/м² для трансформаторного масла. Более высокий прирост для моторного масла обусловлен формированием механически жёсткого смешанного слоя из частиц и поверхностно-активных присадок. Эффект бронирования независимо подтверждён на границе трансформаторное масло/воздух: введение аэросила увеличивает перемещение поршня сталагмометра при отрыве пузырька на 80%, что не может быть объяснено изменением термодинамического поверхностного натяжения. Оптимальная концентрация Твин-60 – 0,09–0,128%, краевой угол смачивания частиц аэросила при этом достигает $\theta = 85\text{--}92^\circ$, что соответствует максимальной энергии адсорбции. Резкий рост θ при концентрации Твин-60 выше ККМ обусловлен вторичной гидрофобизацией поверхности частиц за счёт адсорбции молекул ПАВ в обратной ориентации. Эффект значительно слабее для моторного масла ($\Delta\theta \approx +8^\circ$ против $+37^\circ$ для трансформаторного) вследствие конкурирующей адсорбции присадок. Долговременная устойчивость (не менее двух месяцев) достигается при составе: 72,47% Н₂ О; 26,40% масла; 1,04% аэросила R972; 0,09% Твин-60. Этот диапазон ограничен снизу условием $\theta \approx 90^\circ$, сверху — началом мицеллообразования и конкурентного вытеснения частиц с межфазной границы.

Литература

1. B.P. Binks, *Langmuir*, **33**, 28, 6947–6963 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00860.
2. Y. Chevalier, M.A. Bolzinger, *Colloids Surf. A*, **439**, 23–34 (2013). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
3. А.В. Нуштаева, Н.Г. Вилкова, *Изв. высш. учеб. завед. Поволжский регион. Естественные науки*, **4** (20), 74–85 (2017).
4. G. Kaptay, *Colloids Surf. A*, **282–283**, 387–401 (2006). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.021.
5. A.V. Nushtaeva, *Colloid J.*, **81**, 4, 487–492 (2019). DOI: 10.1134/S0023291219040104.
6. А.О. Адильбекова, А.Б. Ертаева, *Хим. вестник Казахского национального университета*, **100**, 1, 30–49 (2021).
7. M. Zanini, L. Isa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28** (31), Article 313002 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/31/313002.
8. М.Ю. Королёва, Д.А. Быданов, Е.В. Юртов, *Коллоидный журнал*, **81**, 1, 61–69 (2019). DOI: 10.1134/S0023291219010087.
9. B.P. Binks, J.A. Rodrigues, *Colloids Surf. A*, **345**, 1–3, 195–201 (2009). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.05.001.
10. T.S. Horozov, B.P. Binks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5, 773–776 (2006). DOI: 10.1002/anie.200503131.
11. F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 48, 6455–6462 (2007). DOI: 10.1039/b710226g.
12. N.G. Vilкова, S.I. Mishina, E.D. Deputatov, *Хим. Хим. Tekhnol.*, **63**, 3, 23–29 (2020). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6126.
13. A. Bensadok, S. Benammar, F. Lapique, G. Nezzal, J. Hazard. Mater., **152**, 1, 423–430 (2008). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.121.

14. E. Guzman, F. Ortega, R.G. Rubio, *Cosmetics*, **9**, 4, Article 68 (2022). DOI: 10.3390/cosmetics9040068.
15. D. Zangh, A. Lee, *Food Hydrocoll.*, **131**, Article 107803 (2022). DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107803.

References

1. B.P. Binks, *Langmuir*, **33**, 28, 6947–6963 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00860.
2. Y. Chevalier, M.A. Bolzinger, *Colloids Surf. A*, **439**, 23–34 (2013). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
3. A.V. Nushtaeva, N.G. Vilko, *Proceedings of Higher Educational Institutions of the Volga Region. Natural Sciences*, **4** (20), 74–85 (2017).
4. G. Kaptay, *Colloids Surf. A*, **282–283**, 387–401 (2006). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.021.
5. A.V. Nushtaeva, *Colloid J.*, **81**, 4, 487–492 (2019). DOI: 10.1134/S0023291219040104.
6. A.O. Adilbekova, A.B. Ertaeva, *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, **100**, 1, 30–49 (2021).
7. M. Zanini, L. Isa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28** (31), Article 313002 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/31/313002.
8. M.Yu. Koroleva, D.A. Bydanov, E.V. Yurtov, *Russian Colloid Journal*, **81**, 1, 61–69 (2019). DOI: 10.1134/S0023291219010087.
9. B.P. Binks, J.A. Rodrigues, *Colloids Surf. A*, **345**, 1–3, 195–201 (2009). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.05.001.
10. T.S. Horozov, B.P. Binks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5, 773–776 (2006). DOI: 10.1002/anie.200503131.
11. F. Gautier, M. Destribats, R. Perrier-Cornet, J. Dechézelles, J. Giermanska, V. Héroguez, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 48, 6455–6462 (2007). DOI: 10.1039/b710226g.
12. N.G. Vilko, S.I. Mishina, E.D. Deputatov, *Khim. Khim. Tekhnol.*, **63**, 3, 23–29 (2020). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6126.
13. A. Bensadok, S. Benammar, F. Lapique, G. Nezzal, J. Hazard. Mater., **152**, 1, 423–430 (2008). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.121.
14. E. Guzman, F. Ortega, R.G. Rubio, *Cosmetics*, **9**, 4, Article 68 (2022). DOI: 10.3390/cosmetics9040068.
15. D. Zangh, A. Lee, *Food Hydrocoll.*, **131**, Article 107803 (2022). DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107803.

© **С. И. Мишина** – кандидат химических наук, доцент кафедры Химия, Пензенский государственный университет (ПГУ), Пенза, Россия, elancv@mail.ru; **Н.Г. Вилкова** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и физика», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, ngvilkova@mail.ru; **Д. С. Федулаева** – студент кафедры Химия и Методика обучения химии, ПГУ, dasha.fedulaeva@gmail.com; **Г. А. Новикова** – студент кафедры Химия и Методика обучения химии, Пензенский государственный университет, novikova.gala2004@bk.ru.

© **S. I. Mishina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, Penza State University (PSU), Penza, Russia, elancv@mail.ru; **N. G. Vilko** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Chemistry and Physics, Penza State University of Architecture and Construction, ngvilkova@mail.ru; **D.S. Fedulaeva** – Student, Department of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, PSU, dasha.fedulaeva@gmail.com; **G.A. Novikova** – Student, Department of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, PSU, novikova.gala2004@bk.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 06.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 26.05.26.