

УДК 544.77

DOI: 10.21685/2307-9150-2017-4-6

А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова

ПЕНЫ И ЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ: МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ

Аннотация.

Актуальность и цели. Данная работа представляет обзор и анализ основных факторов, которые определяют устойчивость пен и эмульсий, стабилизированных твердыми частицами.

Результаты. Высокая энергия закрепления частицы на межфазной поверхности приводит к формированию плотного межфазного слоя частиц на поверхности пузырей (или капель) и снижению межфазного натяжения. Капиллярное давление – особенный фактор стабилизации, характерный только для твердых стабилизаторов – аналог расклинивающего давления, возникающий при утончении пленки с твердыми частицами. Стерическое расклинивающее давление возникает при контакте и деформации межфазных слоев частиц. В случае выраженного структурообразования в дисперсионной среде, содержащей коллоидные частицы, устойчивость пен и эмульсий определяется упруго-механическими свойствами сетки-структуры, включающей также и межфазные слои.

Выводы. Комплекс данных факторов может обеспечивать чрезвычайно высокую стабильность пен и эмульсий по сравнению с системами, стабилизированными поверхностно-активными веществами. Эмульсии с твердыми стабилизаторами способны сохранять структуру даже при высушивании.

Ключевые слова: пены, эмульсии Пикеринга, твердые частицы, стабилизация.

A. V. Nushtaeva, N. G. Vilкова

FOAMS AND EMULSIONS STABILIZED BY SOLID PARTICLES: MECHANISMS OF STABILITY

Abstract.

Background. The article presents a review and an analysis of the main factors that determine the stability of foams and emulsions stabilized by solid particles (Pickering emulsion).

Results. The high energy of particle attachment at the interphase leads to formation of a dense interfacial layer of particles on the surface of bubbles (or droplets) and to reduction of interfacial tension. Capillary pressure (a specific factor of stabilization by solid stabilizers; an analog of disjoining pressure) arises in a tinning emulsion film with solid particles. Steric disjoining pressure arises in an emulsion film when layers of interfacial particles contact and deform. In the case of structuring in the continuous phase containing colloids the foam (or emulsion) stability depends on elastic-mechanical properties of the net-structure that consists of the interfacial layers. The structuring is one more solid-stabilization specific factor.

Conclusions. A complex of these factors provides extremely high stability of Pickering emulsions and solid-stabilized-foams in comparison with systems stabilized with surfactants. The solid-stabilized-systems are capable to hold the structure even when dried.

Key words: foams, Pickering emulsions, solid particles, stabilization.

Введение

Известны три типа стабилизаторов эмульсий и пен: классические растворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (ВМС) и нерастворимые коллоидные твердые частицы. Эмульсии, полученные с использованием твердых частиц, называют эмульсиями Пикеринга (или Рамсдена – Пикеринга). В качестве твердых стабилизаторов применяются неорганические частицы (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO), часто модифицированные адсорбцией органических молекул; полимерные; натуральные (глины, частицы какао, крахмала, яичного порошка). Твердые стабилизаторы содержатся в пищевых эмульсиях (кристаллы жира), в косметических препаратах (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ в дезодорантах и скрабах, TiO_2 , ZnO в солнцезащитных кремах), в фармацевтических мазях. Битумные эмульсии и мастики на твердых эмульгаторах широко применяются в дорожном строительстве. Преимуществами твердых стабилизаторов являются их биоразлагаемость и низкая токсичность по сравнению с синтетическими ПАВ.

Роль частиц стабилизатора заключается в образовании защитного адсорбционного (межфазного) слоя на поверхности пузырей (или капель). Плотность межфазного слоя зависит от размера, формы и концентрации частиц, краевого угла θ (угла избирательного смачивания в случае эмульсий), среды и взаимодействия между частицами.

Под стабильностью эмульсий и пен чаще всего понимают устойчивость против коалесценции. Другие процессы, такие как коагуляция и седиментация, не нарушают индивидуальности капель (или пузырей), заключенных в оболочку из коллоидных частиц. Явление изотермической перегонки весьма незначительно в системах с твердыми стабилизаторами, так как адсорбированные частицы уменьшают свободную поверхность вода/масло или вода/воздух. В данной работе авторы обобщили собранные данные по факторам устойчивости пен и эмульсий против коалесценции.

Теория устойчивости

Теоретически область краевых углов, соответствующих устойчивым эмульсиям Пикеринга и пенам, объясняется с точки зрения двух факторов: энергии закрепления частицы на поверхности, с одной стороны, и давления в эмульсионной (пенной) пленке – с другой [1–7].

1. Энергия закрепления частицы и межфазное натяжение

Коллоидные частицы с «подходящим» краевым углом самопроизвольно закрепляются на поверхности вода/масло или вода/газ, адсорбируются (по аналогии с ПАВ). Относительно недавно этот процесс стали называть коллоидной самосборкой [8, 9]. Поверхность раздела жидкость/жидкость со слоем твердых частиц имеет тенденцию искривляться в сторону фазы, которая хуже

смачивает частицы (рис. 1) [10]. Поэтому при $\theta < 90^\circ$ формируются эмульсии масла в воде (м/в), а при $\theta > 90^\circ$ – эмульсии воды в масле (в/м) в случае равных объемов жидких фаз. Это может быть равновесный краевой угол θ_e , соответствующий уравнению Юнга, или гистерезисный угол оттекания воды θ_w или масла θ_o в зависимости от фазы, из которой частицы адсорбируются.

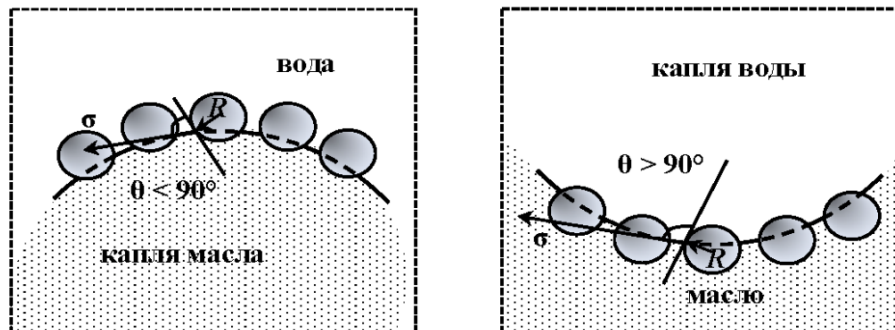


Рис. 1. Искривление поверхности вода/масло с адсорбционным слоем твердых частиц: θ – краевой угол; R – радиус частицы; σ – межфазное натяжение

Энергия закрепления частицы (энергия адсорбции [1, 2], работа смачивания [11]) равна изменению энергии Гиббса системы при переносе отдельной частицы с межфазной поверхности в объемную фазу:

$$\Delta G = \sigma \pi R^2 (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (1)$$

и зависит от радиуса частицы R , краевого угла θ и межфазного натяжения σ .

Из уравнения (1) следует, что частица наиболее прочно закреплена на поверхности при краевом угле 90° . Так, например, при $\sigma = 30$ мН/м и $\theta = 90^\circ$ энергия закрепления частицы радиусом $R = 10$ нм равна $\Delta G = 2,5 \cdot 10^3$ кТ, а радиусом $R = 100$ нм – $\Delta G = 9 \cdot 10^5$ кТ. Следовательно, частицы на поверхности находятся в глубокой потенциальной яме. Величина ΔG снижается до минимума – меньше 10 кТ – при углах $0-10^\circ$ и $170-180^\circ$. В этом случае энергии теплового хаотического движения окружающих молекул достаточно, чтобы сместить частицу с поверхности в водную фазу (при $0-10^\circ$) или фазу масла (при $170-180^\circ$). В результате при очень малых или очень больших краевых углах частицы не способны закрепляться на межфазной поверхности.

Очень маленькие частицы также не способны закрепляться на поверхности. Так, в тех же условиях, но при $R = 1$ нм, энергия закрепления составляет всего 20 кТ даже при 90° . Кроме того, в случае частиц размером менее 20 нм заметное влияние оказывает линейное натяжение [9], которое «продвигает» частицу в направлении смачивающей фазы. Частицы такого размера могут закрепляться на поверхности только при $\theta = 90^\circ$, когда линейное натяжение отсутствует [9]. Например, частицы CdSe диаметром порядка 5 нм адсорбировались на поверхности капель воды в толуоле [12, 13].

Частицы размером менее 100 нм и краевым углом $\theta \neq 90^\circ$ закрепляются на поверхности только в агрегированном виде. В работе [14] частицы кремнезема с диаметром 12 нм закреплялись на межфазной поверхности только

в присутствии ПАВ-модификатора (цетилтриметиламмония бромида, СТАВ) или электролита (NaCl) в количестве, соответствующем критической концентрации коагуляции, или при значении pH = 2–3 водной фазы (точка нулевого заряда частиц), когда формировались агрегаты диаметром 250 нм. Частицы радиусом $R = 270$ нм (кремнезем в [4, 15]) или $R = 500$ нм (полистирол в [16]) в неагрегированном состоянии прочно адсорбировались на границе вода/масло, образуя монослой на поверхности эмульсионных капель.

В случае очень больших частиц сказывается влияние гравитации. Так, частицы радиусом более 5 мкм вызывают искривление межфазной поверхности в гравитационном поле [10, 16]. Например, при $\sigma = 30$ мН/м, $\theta = 90^\circ$ и плотности воды 1 г/см^3 сила гравитации становится равна силе закрепления частицы на поверхности при радиусе $R \sim 1$ мм. При $R \approx 100$ мкм сила гравитации на три порядка меньше, чем сила закрепления. В работе по пенам, стабилизированным агрегатами частиц органомодифицированного кремнезема [17], экспериментально подтверждено, что агрегаты, размер которых превышал 100 мкм, не закреплялись на межфазной поверхности вода/воздух.

Адсорбция коллоидных частиц приводит к уменьшению межфазного натяжения подобно адсорбции ПАВ [15, 17–22] вследствие того, что частицы занимают часть поверхности с более высоким значением энергии Гиббса. Эффективное межфазное натяжение σ_p , рассчитанное для плотного адсорбционного слоя монодисперсных сферических частиц в работе [20], уменьшается по мере изменения краевого угла от 0° до 90° (и от 180° до 90°):

$$\sigma_p = \sigma \left(1 - \frac{\pi(1 - \cos\theta)^2}{4\sqrt{3}} \right). \quad (2)$$

Величина σ_p/σ изменяется от 1 ($\theta = 0^\circ$) до 0,547 ($\theta = 90^\circ$). В работе [20] натяжение σ_p определяли по форме водной капли в углеводороде (смесь гептана и толуола 1:1) по мере адсорбции из масла частиц кремнезема, гидрофобизованных асфальтенами ($\theta = 144^\circ$). Значение σ_p соответствовало формуле (2).

Теоретическая зависимость σ_p/σ (θ) хорошо согласуется с экспериментальными данными понижения поверхностного натяжения 2 %-х (масс.) суспензий кремнезема, модифицированного гексиламином [23]: при увеличении краевого угла оттекания воды θ_w от 0° до 52° отношение $\sigma_{p(w)}/\sigma_w$ уменьшалось от 1 до 0,89 (расчетное значение – 0,93). Максимальное значение абсолютного понижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_p$ составило в данном случае 6 мН/м для $\theta_w = 52^\circ$ (рис. 2).

Аналогичное понижение поверхностного натяжения (до $\Delta\sigma \approx 10$ мН/м, $\sigma_p / \sigma = 0,87$) найдено при исследовании 35 % (об.) суспензий кремнезема с гексиламином и оксида алюминия с бутиловой кислотой в качестве гидрофобизатора (метод висячей капли) [21, 22]. В случае поверхности вода/масло понижение межфазного натяжения было более заметным (см. рис. 2). Отчасти это объясняется тем, что агрегированные частицы могут в большей степени снижать межфазное натяжение по сравнению с отдельными, неагрегированными частицами, по причине большой удельной поверхности агрегатов [14].

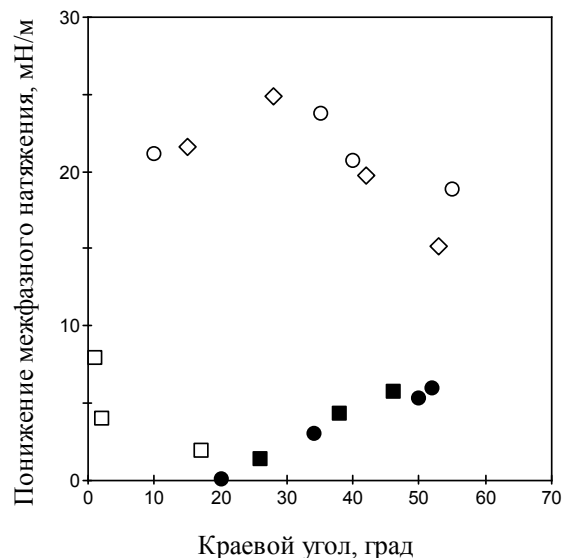


Рис. 2. Зависимость понижения межфазного натяжения $\Delta\sigma$ от краевого угла оттекания воды θ_w (темные символы – поверхность вода-воздух с частицами 2 %-го кремнезема, модифицированного гексиламином; светлые символы – поверхность вода-масло с частицами кремнезема, модифицированного СТАВ):
 ● – аэросил А-380; ■ – Ludox HS-40; ○ – 0,5 % аэросил А-200;
 □ – 2 % Ludox HS-40; ◇ – 3 % кремнезем S-3

В работе [15] измеряли межфазное натяжение вода/масло с частицами кремнезема, модифицированного СТАВ (цетилтриметиламмония бромид), методами взвешивания рамки с пленкой и счета капель. В первом методе межфазный слой частиц оставляли на сутки для установления тангенциальных коагуляционных взаимодействий между частицами; а во втором – выдерживали время образования и роста капли не менее 30 мин, для того, чтобы успевал формироваться адсорбционный слой частиц. Понижение межфазного натяжения достигало $\Delta\sigma = 15\text{--}25$ мН/м ($\sigma_{p(ow)} / \sigma_{ow} = 0,40\text{--}0,52$) для агрегированного кремнезема 0,5–5 % (масс.) аэросил А-200 с агрегатами SiO_2 до 20 мкм или S-3 (синтезированный методом Стобера) с диаметром частиц 540 нм; и было равно только $\Delta\sigma = 2\text{--}8$ ($\sigma_{p(ow)} / \sigma_{ow} = 0,76\text{--}0,83$) для значительно более мелких частиц – золи марок Ludox-HS и левасил с диаметром частиц 15 и 30 нм соответственно. Для гидроксида алюминия, полученного выщелачиванием раствора AlCl_3 и модифицированного стеариновой кислотой, получили значения $\sigma_{p(ow)} / \sigma_{ow}$ 0,41 и 0,78 (для 0,01 и 0,2 % AlCl_3). Эффективный диаметр твердых частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, рассчитанный из толщины свободной пленки, был равен ~ 19 мкм. В качестве фазы масла использовались предельные углеводороды ($\text{C}_7\text{--}\text{C}_{10}$) в случае кремнезема или октан CCl_4 , дизельное топливо в случае $\text{Al}(\text{OH})_3$ [15]. Таким образом, частицы микронного размера вызывали большее снижение межфазного натяжения, чем частицы нанометрического размера.

Следует отметить, в работах [24, 25] межфазное натяжение в системе, содержащей твердые частицы, не снижалось совсем, например, для поверхности раздела вода/дисперсия гидрофобного аэросила R711 в парафиновом масле [25] измерения сделаны методом объема капли. Причиной этого может

быть низкая степень покрытия капли твердыми частицами вследствие очень малого значения краевого угла или же слишком быстрого формирования капли, когда частицы не успевают адсорбироваться.

2. Капиллярное давление и устойчивость пленки

В концентрированных эмульсиях и пенах устойчивость определяется устойчивостью пленки – жидкостной прослойки между каплями или пузырями. При утончении такой пленки в поровом пространстве межфазного слоя частиц образуются мениски вода/масло (или вода/воздух), в результате чего возникает капиллярное давление (здесь C – кривизна мениска):

$$P_{\sigma} = C\sigma.$$

Существуют различные подходы к расчету капиллярного давления в таких пленках [26–29]. Метод *сферического мениска* (СМ) [28] и *метод углового мениска Майера – Стоуи – Принсена (MSP)* [27] предсказывают, что максимальное (пороговое) капиллярное давление $P_{\sigma, \max}$ должно возникать в экваториальной плоскости частиц. По расчетам *методом Парсела* [27] и *методом Каптея* [29] максимальное давление $P_{\sigma, \max}$ продолжает расти даже после прохождения мениском самого узкого сечения порового пространства в экваториальной плоскости частицы. Комбинация сферического мениска и MSP согласуется с формированием «критических» эмульсий – низко устойчивых и грубодисперсных – при краевом угле $\theta \approx 90^\circ$ [1, 4, 11]. Метод Каптея хорошо объясняет, почему можно получить устойчивые прямые эмульсии даже при углах θ несколько больше 90° (если объемная доля масла $\phi_o = 0,25$), а обратные эмульсии – при углах θ меньше 90° (если $\phi_o = 0,75$) [1–3, 5–7, 30].

Капиллярное давление является аналогом расклинивающего давления; положительное давление $P_{\sigma, \max}$ стабилизирует пленку, препятствуя ее утончению, а отрицательное значение $P_{\sigma, \max}$ означает, что пленка будет самопроизвольно разрываться. При краевых углах около 90° устойчивость эмульсий может нарушаться вследствие пониженного капиллярного давления. Тогда давления в капле может быть достаточно для преодоления пороговых значений давления в пленке при столкновении капель. В результате происходят прорыв пленки и коалесценция. Например, для $R = 1$ мкм, $\sigma = 10$ мН/м и $\theta = 87^\circ$ пороговое давление (метод сферического мениска) в пленке достигается при столкновении капель радиусом $R_d = 4$ мкм, а для $\theta = 89^\circ$ – радиусом $R_d = 20$ мкм. Увеличение радиуса капель при углах близких к 90° действительно наблюдается в реальных эмульсиях [11, 31].

3. Структурообразование и стерическое расклинивающее давление

При высокой концентрации твердых частиц в эмульсиях и пенах, стабилизированных твердыми частицами, происходит формирование 3D-структуры, в которую вовлечены межфазные слои [32–34]. В некоторых случаях наблюдается желатинирование, например, в эмульсиях и пенах, полученных из суспензий аэросила, модифицированного гексиламином [21, 22, 32]. В этом случае стабильность эмульсий и пен определяется реологическими свойствами адсорбционных слоев и гелеобразной дисперсионной среды.

Показана корреляция утолщения эмульсионных пленок и увеличения устойчивости эмульсий с возрастанием таких реологических параметров дисперсионной среды, как модуль упругости, структурная вязкость, предельное динамическое напряжение сдвига [32–34].

Чрезвычайно устойчивые пены были получены из высококонцентрированных (35 % (об.) или примерно 50 % (масс.)) суспензий аэросила с гексиламином и Al_2O_3 , модифицированного масляной кислотой, с помощью миксера [21, 22]. Эти пены сохраняли форму, не высыхали, не выделяли дисперсионную среду в течение длительного времени. Размер пузырей не изменялся даже спустя несколько суток, что говорит о чрезвычайно низкой скорости изотермической перегонки и высокой защите против коалесценции. Вероятно, возможно образование эмульсий (пен) и без адсорбции твердых частиц на межфазной поверхности, только за счет сетки-структуры, в которую вовлечены капли (пузыри).

Эмульсии с твердыми стабилизаторами способны сохранять структуру, состоящую из межфазных слоев частиц, даже после высушивания [35, 36]. Прямые эмульсии м/в, стабилизированные коллоидным кремнеземом, модифицированным *n*-октилтриэтоксисилом [35] или гексиламином [36], после высушивания приобретали консистенцию плотного геля (например, рис. 3). Из них испарялась только водная среда, а масло оставалось внутри капсулы из твердых частиц. В случае обратной эмульсии в/м, полученной из гексиламин-модифицированного кремнезема, испарялись обе фазы. В результате получался материал, состоящий из макроскопических воздушных капсул с твердой микропористой оболочкой. Например, образец такого материала был получен высушиванием эмульсии в/м (декан), стабилизированной 5 % (масс.) аэросилом А-380, модифицированным 0,5 М гексиламином [36]. Среднечисловой диаметр капель в исходной эмульсии был 100–400 мкм; максимальный диаметр – 1000 мкм. Стенки капсул построены из агрегатов кремнезема, средний диаметр которых 80 нм. Следовательно, размер пор, пронизывающих стенки капель, – 12 и 33 нм (гексагональная и кубическая упаковка, соответственно). В свою очередь агрегаты тоже пористые и состоят из отдельных частиц кремнезема А-380 с диаметром 6 нм. Таким образом, из эмульсии Пикеринга получился сложный нано-микропористый материал, содержащий поры разного размера и на разных уровнях.



Рис. 3. Высушенная эмульсия, стабилизированная 5 %-м аэросилом с 0,1 М гексиламином. Органическая фаза – оливковое масло

Подобным образом получают пористые полимеры и «металлические пены» [37] из пен и эмульсий, стабилизированных полимерными или металлическими коллоидами. Метод получения включает стадии вспенивания (или эмульгирования), сушки и спекания.

Отталкивание межфазных слоев твердых частиц – электростатическое (в случае заряженных частиц) или стерическое (в случае не заряженных) – создает расклинивающее давление Π , стабилизирующее эмульсионную пленку, аналогично пленкам, стабилизированным глобулярными протеинами [38]. Упругость твердых частиц, их агрегатов или поверхностно-привитых молекул модификаторов будет определять стерическое расклинивающее давление $\Pi_{\text{ст}}$ в пленке с твердыми частицами. В бислойных и полислойных пленках может возникать одновременно и капиллярное давление $P_{\text{с}}$, и стерическое расклинивающее давление $\Pi_{\text{ст}}$, что может объяснять чрезвычайно высокую устойчивость («суперстабилизацию») эмульсий и пен, полученных с помощью твердых стабилизаторов. Электростатическое отталкивание будет возникать между заряженными межфазными частицами, при этом образование плотного межфазного слоя невозможно в силу отталкивания между частицами. Таким образом, механизм стабилизации заряженными коллоидами совершенно иной, чем рассмотренный в данной работе.

Заключение

Механизмы стабилизации твердыми частицами: 1) образование плотного межфазного слоя и понижение межфазного натяжения вследствие высокой энергии закрепления частиц на межфазной поверхности; 2) возникновение капиллярного давления в пленке, содержащей твердые частицы; 3) возникновение стерического расклинивающего давления при деформации межфазных слоев частиц; 4) упруго-механические свойства сетки-структуры в дисперсионной среде, препятствующей сближению и коалесценции капель (или пузырей). Комплекс этих механизмов обеспечивает чрезвычайно высокую стабильность пен и эмульсий.

Библиографический список

1. **Binks, B. P.** Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions / B. P. Binks, S. O. Lumsdon // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 8622–8631.
2. **Binks, B. P.** Particles as surfactants – similarities and differences / B. P. Binks // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 7. – P. 21–41.
3. **Aveyard, R.** Emulsions stabilized by solely colloidal particles / R. Aveyard, B. P. Binks, J. Clint // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol. 100–102. – P. 503–546.
4. **Kruglyakov, P. M.** Emulsion Stabilized by Solid Particles: Influence of the Capillary Pressure / P. M. Kruglyakov, A. V. Nushtaeva // *Emulsions: Structure, Stability and Interactions* // ed. by D. N. Petsev. – Amsterdam : Elsevier, 2004. – P. 641–676.
5. **Horosov, T. S.** Particle zips vertical emulsion films with particle monolayers at their surfaces / T. S. Horosov, R. Aveyard, J. Clint, B. Neumann // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 2330–2341.
6. **Horosov, T. S.** Foams and foam films stabilized by solid particles / T. S. Horosov // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 13. – P. 134–140.
7. Emulsions stabilised by food colloid particles: Role of particle adsorption and wettability at the liquid interface / V. N. Paunov, O. J. Cayre, P. F. Noble, S. D. Stoyanov,

- K. P. Velikov, M. Golding // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 312. – P. 381–389.
8. Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles / A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nicolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz // *Science*. – 2002. – Vol. 298. – P. 1006–1009.
9. **Mao, Zh.** Molecular mimetic self-assembly of colloidal particles / Zh. Mao, H. Xu, D. Wang // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – Vol. 20, № 7. – P. 1053–1074.
10. **Aveyard, R.** Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interfaces / R. Aveyard, J. H. Clint // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1995. – Vol. 91, № 17. – P. 2681–2697.
11. **Kruglyakov, P. M.** Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles. Physicochemical Aspects and Applications / P. M. Kruglyakov. – Amsterdam : Elsevier, 2000.
12. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interface / Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. D. Dinsmore, T. P. Russell // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – P. 226–229.
13. Nanoparticle assembly at fluid interfaces: structure and dynamics / Y. Lin, A. Boker, H. Skaff, D. Cookson, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 191–194.
14. **Hassander, H.** The mechanism of emulsion stabilization by small silica (Ludox) particles / H. Hassander, B. Johansson, B. Törnell // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – Vol. 40. – P. 93–105.
15. **Nushtaeva, A. V.** Investigation of model emulsion films stabilized by solid particles: thickness of films, their stability, and interfacial tension / A. V. Nushtaeva, P. M. Kruglyakov // *Colloid Journal*. – 2004. – Vol. 66, № 4. – P. 456–465.
16. **Kralchevsky, P. A.** Capillary interactions between particles bound of interfaces, liquid films and biomembranes / P. A. Kralchevsky, K. Nagayama // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol. 85. – P. 145–192.
17. **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.
18. **Aveyard, R.** Structure and collapse of particle monolayers under lateral pressure at the octane/aqueous surfactant solution interface / R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, N. Quirke // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 8820–8828.
19. **Levine, S.** Stabilization of emulsions by fine particles. I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface / S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – Vol. 38. – P. 325–344.
20. **Levine, S.** Stabilization of emulsions by fine particles. II. Capillary and Waals forces between particles / S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – Vol. 38. – P. 345–364.
21. **Gonzenbach, U. T.** Ultrastable particle-stabilised foams / U. T. Gonzenbach, R. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauker // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 43. – P. 3526–3530.
22. **Gonzenbach, U. T.** Stabilization of foams with inorganic colloidal particles / U. T. Gonzenbach, R. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauker // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 10 983–10 988.
23. **Vilkova, N. G.** Influence of hydrophobized solid particles on the reduction of interfacial tension / N. G. Vilkova, A. V. Nushtaeva // *Mendeleev Communications*. – 2013. – Vol. 23, № 3. – P. 155, 156.
24. **Vignati, E.** Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion / E. Vignati, R. Piazza, T. P. Lockhart // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – P. 6650–6656.
25. **Drelich, A.** Evolution of water-in-oil emulsions stabilized with solid particles: Influence of added emulsifier / A. Drelich, F. Gomez, D. Clausse, I. Pezron // *Colloids*

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 365. – P. 171–177.
26. **Denkov, N. D.** A possible mechanism of stabilization by solid particles / N. D. Denkov, I. B. Ivanov, P. A. Kralchevsky, D. T. Wasan // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1992. – Vol. 50. – P. 585–593.
 27. **Mason, G.** Effect of contact angle on capillary displacement curvature in pore throats foamed by spheres / G. Mason, N. R. Morrow // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – Vol. 168. – P. 130–141.
 28. **Nushtaeva, A. V.** The capillary pressure in the thinning emulsion films stabilized with solid spherical particles / A. V. Nushtaeva, P. M. Kruglyakov // *Colloid Journal*. – 2003. – Vol. 65, № 3. – P. 374–382.
 29. **Kaptay, G.** On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams / G. Kaptay // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – Vol. 282, 283. – P. 387–401.
 30. **Nushtaeva, A. V.** Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica surface / A. V. Nushtaeva // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – Vol. 451. – P. 101–106.
 31. **Binks, B. P.** Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles / B. P. Binks, S. O. Lumsdon // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – № 1. – P. 3007–3016.
 32. **Nushtaeva, A. V.** Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica / A. V. Nushtaeva, A. V. Shumkina // *Colloid Journal*. – 2013. – Vol. 75, № 3. – P. 326–332.
 33. **Nakajima, N.** Rheology of PVC plastisol. V.: Storage modulus and network formed by particle contact / N. Nakajima, E. R. Harrell // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 254. – P. 362–366.
 34. **Alargova, R. G.** Foam superstabilization by polymer microrods / R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov, O. D. Veleev // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 371–374.
 35. **Arditty, S.** Materials based on solid-stabilized emulsions / S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 275. – P. 659–664.
 36. **Nushtaeva, A. V.** Superstabilization of emulsions by solid particles / A. V. Nushtaeva // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 481. – P. 283–287.
 37. **Metallic foams from nanoparticle-stabilized wet foams and emulsions** / A. R. Studart, A. Nelson, B. Iwanovsky, M. Kotyrba, A. A. Kündig, F. H. Dalla Torre, U. T. Gonzenbach, L. J. Gauckler, J. F. Löffler // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 22. – P. 820–823.
 38. **Tcholakova, S.** Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers / S. Tcholakova, N. D. Denkov, A. Lips // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 10. – P. 1608–1627.

References

1. Binks B. P., Lumsdon S. O. *Langmuir*. 2000, vol. 16, pp. 8622–8631.
2. Binks B. P. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2002, vol. 7, pp. 21–41.
3. Aveyard R., Binks B. P., Clint J. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003, vol. 100–102, pp. 503–546.
4. Kruglyakov P. M., Nushtaeva A. V. *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. Amsterdam: Elsevier, 2004, pp. 641–676.
5. Horosov T. S., Aveyard R., Clint J., Neumann B. *Langmuir*. 2005, vol. 21, pp. 2330–2341.
6. Horosov T. S. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2008, vol. 13, pp. 134–140.

7. Paunov V. N., Cayre O. J., Noble P. F., Stoyanov S. D., Velikov K. P., Golding M. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, vol. 312, pp. 381–389.
8. Dinsmore A. D., Hsu M. F., Nicolaides M. G., Marquez M., Bausch A. R., Weitz D. A. *Science*. 2002, vol. 298, pp. 1006–1009.
9. Mao Zh., Xu H., Wang D. *Advanced Functional Materials*. 2010, vol. 20, no. 7, pp. 1053–1074.
10. Aveyard R., Clint J. H. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995, vol. 91, no. 17, pp. 2681–2697.
11. Kruglyakov P. M. *Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles. Physicochemical Aspects and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2000.
12. Lin Y., Skaff H., Emrick T., Dinsmore A. D., Russell T. P. *Science*. 2003, vol. 299, pp. 226–229.
13. Lin Y., Boker A., Skaff H., Cookson D., Dinsmore A. D., Emrick T., Russell T. P. *Langmuir*. 2005, vol. 21, pp. 191–194.
14. Hassander H., Johansson B., Törnell B. *Colloids and Surfaces*. 1989, vol. 40, pp. 93–105.
15. Nushtaeva A. V., Kruglyakov P. M. *Colloid Journal*. 2004, vol. 66, no. 4, pp. 456–465.
16. Kralchevsky P. A., Nagayama K. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2000, vol. 85, pp. 145–192.
17. Kruglyakov P. M., Elaneva S. I., Vilkova N. G., Karakashev S. I. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011, vol. 165, pp. 108–118.
18. Aveyard R., Clint J. H., Nees D., Quirke N. *Langmuir*. 2000, vol. 16, pp. 8820–8828.
19. Levine S., Bowen B. D., Partridge S. J. *Colloids and Surfaces*. 1989, vol. 38, pp. 325–344.
20. Levine S., Bowen B. D., Partridge S. J. *Colloids and Surfaces*. 1989, vol. 38, pp. 345–364.
21. Gonzenbach U. T., Studart R. R., Tervoort E., Gauker L. J. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006, vol. 43, pp. 3526–3530.
22. Gonzenbach U. T., Studart R. R., Tervoort E., Gauker L. J. *Langmuir*. 2006, vol. 22, pp. 10 983–10 988.
23. Vilkova N. G., Nushtaeva A. V. *Mendeleev Communications*. 2013, vol. 23, no. 3, pp. 155, 156.
24. Vignati E., Piazza R., Lockhart T. P. *Langmuir*. 2003, vol. 19, pp. 6650–6656.
25. Drelich A., Gomez F., Clausse D., Pezron I. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010, vol. 365, pp. 171–177.
26. Denkov N. D., Ivanov I. B., Kralchevsky P. A., Wasan D. T. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1992, vol. 50, pp. 585–593.
27. Mason G., Morrow N. R. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1994, vol. 168, pp. 130–141.
28. Nushtaeva A. V., Kruglyakov P. M. *Colloid Journal*. 2003, vol. 65, no. 3, pp. 374–382.
29. Kaptay G. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006, vol. 282, 283, pp. 387–401.
30. Nushtaeva A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 451, pp. 101–106.
31. Binks B. P., Lumsdon S. O. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999, no. 1, pp. 3007–3016.
32. Nushtaeva A. V., Shumkina A. V. *Colloid Journal*. 2013, vol. 75, no. 3, pp. 326–332.
33. Nakajima N., Harrell E. R. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002, vol. 254, pp. 362–366.
34. Alargova R. G., Warhadpande D. S., Paunov V. N., Velev O. D. *Langmuir*. 2004, vol. 20, pp. 10 371–10 374.
35. Arditty S., Schmitt V., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, vol. 275, pp. 659–664.
36. Nushtaeva A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, vol. 481, pp. 283–287.

37. Studart A. R., Nelson A., Iwanovsky B., Kotyrba M., Kündig A. A., Dalla Torre F. H., Gonzenbach U. T., Gauckler L. J., Löffler J. F. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, vol. 22, pp. 820–823.
38. Tcholakova S., Denkov N. D., Lips A. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008, vol. 10, pp. 1608–1627.

Нуштаева Алла Владимировна

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

Вилкова Наталья Георгиевна

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

E-mail: ngvilkova@mail.ru

Vilkova Natal'ya Georgievna

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

УДК 544.77

Нуштаева, А. В.

Пены и эмульсии, стабилизированные твердыми частицами: механизмы стабилизации / А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2017. – № 4 (20). – С. 74–85. DOI: 10.21685/2307-9150-2017-4-6