

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ МИКРОЧАСТИЦАМИ ТАЛЬКА

© 2019 г. А. В. Нуштаева*

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
ул. Германа Титова, 28, Пенза, 440028 Россия

*e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 25.01.2019 г.

Принята к публикации 01.02.2019 г.

С применением микрочастиц талька получены устойчивые эмульсии как прямого, так и обратного типа в зависимости от типа масла (предельный углеводород или оливковое масло). Это объясняется неоднородностью поверхности микрочастиц талька, на которой есть базальные гидрофобные и боковые гидрофильные грани. Дифильные компоненты оливкового масла могут адсорбироваться на боковых гранях частиц, делая их полностью гидрофобными. В случае предельных углеводородов (гексан, октан) тип эмульсии зависит от объемной доли масла Φ_0 в жидкой фазе и от порядка смачивания частиц талька водой и маслом. При увеличении или уменьшении доли масла наблюдалось обращение фаз при $\Phi_0 = 0.54–0.60$. При этом в области значений Φ_0 от 0.54 до 0.60 эмульсия была грубодисперсной и неустойчивой. Оптимальная концентрация микрочастиц талька, при которой формировались устойчивые эмульсии со средним диаметром капель 150 мкм, составила 8.8–21.5 г/100 мл жидкой фазы.

DOI: 10.1134/S0023291219040104

ВВЕДЕНИЕ

Тальк – природный слоистый минерал с пластинчатыми частицами, получаемыми в результате механического измельчения талькита. По химическому составу тальк представляет собой магниевый силикат $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который не растворяется ни в воде, ни в масле. Тальк не способен служить питательной средой для микроорганизмов и применяется в промышленности, косметологии, медицине и фармакологии (как адсорбирующая присыпка), в пищевой промышленности (зарегистрирован как пищевая добавка E553b).

На поверхности частиц талька (рис. 1) есть базальные грани, являющиеся гидрофобными, и боковые гидрофильные грани [1–3]. Эффективный (средний) угол смачивания частиц молотого талька водой равен $70^\circ–73^\circ$ [1–3] и зависит от отношения поверхностей базальных и боковых граней. При уменьшении среднего медианного размера частиц от 15.2 до 2.9 мкм угол смачивания водой уменьшается от 70° до 65° [3] за счет увеличения доли боковых граней. Угол смачивания непосредственно базальной поверхности равен 80° [2].

В данной работе исследовалась устойчивость эмульсий, стабилизированных микрочастицами талька. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, традиционно называют эмульсиями Пикеринга.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1.1. Материалы

В работе использовался микротальк Талькон Т-20 (Байкальские минералы, Россия) с размером частиц от 0.5 до 20 мкм (средний диаметр $d_{50} = 6$ мкм), плотностью частиц $2.7–2.8$ г/см³ и рН водной вытяжки $7.5–9.5$ (данные производителя).

В качестве водной фазы применяли дистиллированную воду.

В качестве фазы масла использовали предельные углеводороды *n*-гексан (ос. ч., НПК Криохром, Россия) с плотностью 0.655 г/см³ и вязкостью 0.294×10^{-3} Па с [4], *n*-октан (99%, Асгос

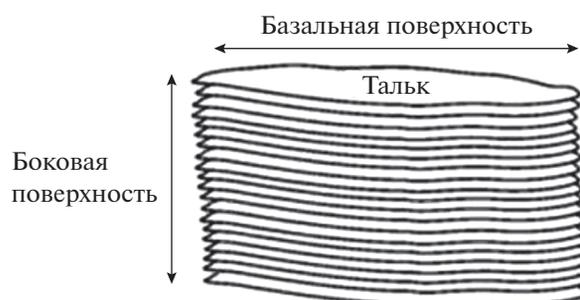


Рис. 1. Схематичное изображение частицы талька.

Organics, США) с плотностью 0.708 г/см^3 и вязкостью $0.508 \times 10^{-3} \text{ Па с}$ [4], а также оливковое масло (Pomace olive oil, Villa Dorada, Испания) с плотностью 0.910 г/см^3 и вязкостью $65.5 \times 10^{-3} \text{ Па с}$, измеренной нами с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2-0.56. Все данные относятся к температуре 25°C .

1.2. Методы

Приготовление эмульсий и оценка их устойчивости. Эмульсии получали двумя методами: перемешиванием в миксере или встряхиванием.

Для получения эмульсий, предназначенных для исследования устойчивости в процессе хранения, сухую навеску талька помещали в химический стакан, добавляли по 10 мл воды и масла и перемешивали с помощью миксера (Frother Clatronic MS 3502, КНР). Объемная доля масла была равна, соответственно, $\Phi_0 = 0.5$. Готовую эмульсию переносили в мерную пробирку с притертой крышкой, кратковременно встряхивали и хранили при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Для определения размера капель эмульсии получали методом встряхивания в пробирке талька, воды и масла при доле масла в жидкой фазе $\Phi_0 = 0.5$. Для исследования обращения фаз эмульсии получали также путем встряхивания в пробирке навески талька с точно отмеренным объемом жидкой фазы (4 мл) при доле масла $\Phi_0 = 0.25$ и 0.75 . Затем к прямой эмульсии ($\Phi_0 = 0.25$) с помощью пипетки добавляли по 0.5 мл масла; к обратной эмульсии ($\Phi_0 = 0.75$) – по 0.5 мл воды и снова встряхивали. Тип эмульсии определяли пробой на часовом стекле: если капля эмульсии самопроизвольно смешивалась с каплей воды, то эмульсия – прямая (масло-в-воде, М/В), если не смешивалась – обратная (вода-в-масле, В/М).

В качестве характеристики устойчивости эмульсий использовали эмульсионный индекс EI [5], равный отношению объема эмульсии:

$$EI = \frac{V_{em}}{V_{total}},$$

где V_{em} – объем эмульсии, V_{total} – общий объем смеси в пробирке.

Концентрацию талька в системе C_t выражали в г/100 мл жидкой фазы (воды и масла вместе):

$$C_t = \frac{m_t}{V_o + V_w}, \quad (1)$$

где m_t – масса талька, V_w и V_o – объемы воды и масла соответственно.

Определение размера капель. Образец свежеприготовленной прямой эмульсии помещали в каплю дистиллированной воды на предметном

стекле и накрывали покровным стеклом. Размер каплей эмульсии определяли с использованием оптического микроскопа (Levenhuk, КНР) с объективами $4\times$ и $10\times$ и микрокамерой (Levenhuk С310). Средний по объему диаметр каплей d_{43} рассчитывали по формуле

$$d_{43} = \frac{\sum d_i^4}{\sum d_i^3},$$

где d_i – диаметр отдельной капли. Стандартное отклонение σ и коэффициент вариации CV рассчитывали по формулам

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (d_i - d_{43})^2}{n - 1}}, \quad CV = \frac{\sigma}{d_{43}} \times 100\%,$$

где n – число измеренных капель.

Определение гидрофильно-липофильного баланса и краевого угла. Для оценки угла избирательного смачивания отдельной твердой частицы на границе вода–масло θ_{ow} измеряли теплоты смачивания талька водой ΔH_w и маслом ΔH_o . Навеску талька массой 7–8 г предварительно высушивали при 105°C , охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и помещали на поверхность жидкости (воды или масла) объемом 200 мл в стакане Дьюара с магнитной мешалкой. Измеряли изменение температуры в процессе смачивания талька с помощью калориметра Эксперт-001к, рассчитывали теплоту смачивания ΔH (Дж/г) и гидрофильно-липофильный баланс HLR (hydrophile-lipophile ratio [6]):

$$HLR_{wt} = \frac{\Delta H_w}{\Delta H_o}. \quad (2)$$

Величина HLR, выраженная через угол θ_{ow} , равна:

$$HLR_\theta = \left(\frac{1 + \cos \theta_{ow}}{1 - \cos \theta_{ow}} \right)^2. \quad (3)$$

Исходя из предположения, что выражения (2) и (3) равны, рассчитывали угол θ_{ow} .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Устойчивость эмульсий

С использованием микрочастиц талька были получены эмульсии обоих типов: как прямые, так и обратные, в зависимости от типа масла (рис. 2), что хорошо согласуется с определенными значениями гидрофильно-липофильного баланса HLR_{wt} и соответствующего краевого угла θ_{ow} (табл. 1). На микрофотографии, полученной при 10-кратном увеличении, хорошо видна поверхность капли, покрытая слоем микрочастиц талька (рис. 3).

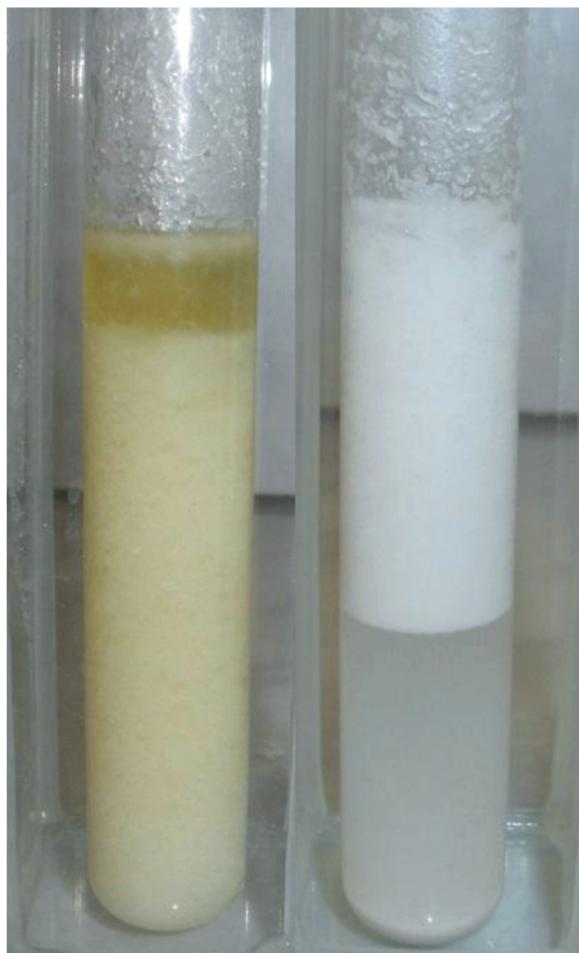


Рис. 2. Эмульсия В/М на основе оливкового масла (слева) и эмульсия М/В на основе гексана (справа); $C_t = 2.65$ г/100 мл, $\Phi_O = 0.5$. Фотографии сделаны после 3 сут хранения.

В случае предельных углеводородов (при $\theta_{OW} = 85^\circ$ для гексана, например) при объемной доле масла в жидкой фазе $\Phi_O = 0.5$ формировались эмульсии прямого типа, если тальк был предварительно диспергирован в воде, или обратные эмульсии при диспергировании талька в углеводородной фазе. При доле масла $\Phi_O = 0.25$ формировались только прямые эмульсии, а при $\Phi_O = 0.75$ – только обратные, независимо от того, в какой среде были диспергированы частицы талька.

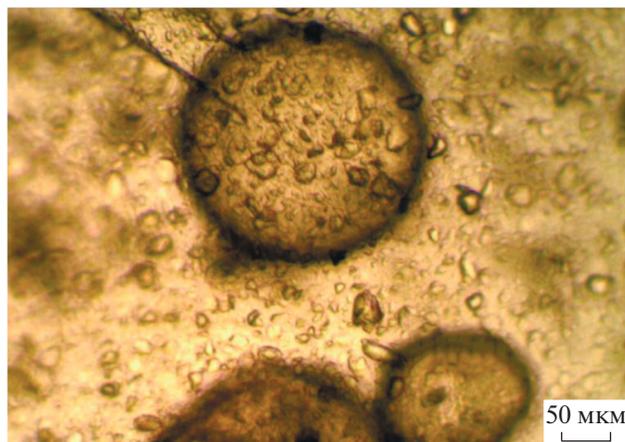


Рис. 3. Оптическая фотография капель эмульсии октана в воде, стабилизированной микрочастицами талька при $C_t = 5.55$ г/100 мл. Увеличение $100\times$.

При использовании оливкового масла ($\theta_{OW} = 97^\circ$) были получены эмульсии только обратного типа, даже когда порошок талька вводили в воду. При этом при объемной доле оливкового масла $\Phi_O = 0.3$ также формировалась обратная эмульсия (концентрация талька в водной фазе 5% или $C_t = 3.5$ г/100 мл всей жидкой фазы). При дальнейшем уменьшении доли масла (увеличении доли воды Φ_W) эмульсия разрушалась, но обращения фаз не происходило. Причиной получения из оливкового масла только обратных эмульсий может быть адсорбция на боковых (гидрофильных) поверхностях частиц талька компонентов масла, в результате чего частицы становятся полностью гидрофобными (рис. 4). Известно, что тальк является хорошим адсорбентом. На его поверхности могут адсорбироваться как отдельные дифильные молекулы, так и их агрегаты [7, 8]. Адсорбция из водной среды (например, анионного ПАВ олеата натрия [8]) протекает на базальных гидрофобных поверхностях частиц талька. В случае же углеводородной среды адсорбция маслорастворимых ПАВ будет протекать на боковых гидрофильных поверхностях частиц. В отличие от предельных углеводородов оливковое масло состоит из глицеридов жирных кислот, в основном, олеиновой, пальмитиновой, линолевой. Кроме того, в нем содержатся дифильные молекулы таких маслорастворимых веществ как фосфолипиды, витамин Е (токоферолы), витамин К,

Таблица 1. Характеристики смачивания микрочастиц талька

Теплота смачивания, Дж/г			HLR _{wt}		Краевой угол θ_{OW} , град	
вода	оливковое масло	гексан	оливковое масло	гексан	оливковое масло	гексан
31.02	47.64	19.87	0.65	1.56	97	85

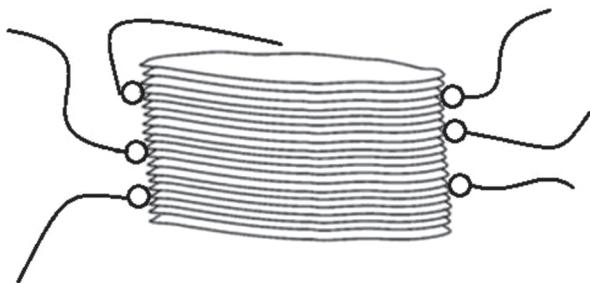


Рис. 4. Схематическое изображение адсорбции поверхностно-активных дифильных молекул на боковых гранях частицы талька.

каротиноиды (провитамин А) [9, 10], которые могут гидрофобизировать боковые поверхности частиц талька.

На рис. 5 и 6 представлены графики зависимости индекса ЕІ для эмульсий, полученных с помощью миксера при объемной доле масла $\Phi_0 = 0.5$ (оливковое масло или предельный углеводород), от времени хранения и от концентрации частиц талька C_t . Концентрация C_t выражена в г/100 мл жидкой фазы (вода + масло). Уменьшение ЕІ в процессе хранения отражает концентрирование эмульсии в результате седиментации (эмульсии В/М) или обратной седиментации (эмульсии М/В). При этом выделялась только дисперсионная среда. Все образцы с концентрацией $C_t > 2.5$ г/100 мл были устойчивы к коалесценции и не выделяли дисперсную фазу в течение всего времени наблюдений (до 2 мес.). Как видно на рис. 5, при всех значениях C_t концентрирование эмульсий октана (или гексана) в воде протекало относительно быстро (в течение 30 мин) в отличие от эмульсий воды в оливковом масле. В последних этот процесс продолжался в течение нескольких дней, что связано с высокой вязкостью оливкового масла (65.5×10^{-3} Па с) по сравнению с вязкостью воды.

Значения ЕІ, равные 0.5 и 1 на рис. 6, представляют собой границы устойчивости эмульсий. При значении ЕІ в пределах 0.5–1 все эмульсии были устойчивы к коалесценции (при C_t от 1.5 до 21.5 г/100 мл). Системы с более низким содержанием талька, например, при $C_t = 0.5$ г/100 мл, рис. 6, были очень грубодисперсными (размер капель более 1 мм) и расслаивались при перемешивании. При значении ЕІ = 1 эмульсии были устойчивы также и к седиментации (при $C_t = 21.5$ г/100 мл), не выделяя ни воду, ни масло в течение длительного времени. Только через неделю хранения в этих образцах выделилось небольшое количество дисперсионной среды (воды), при этом значение ЕІ уменьшилось до 0.96.

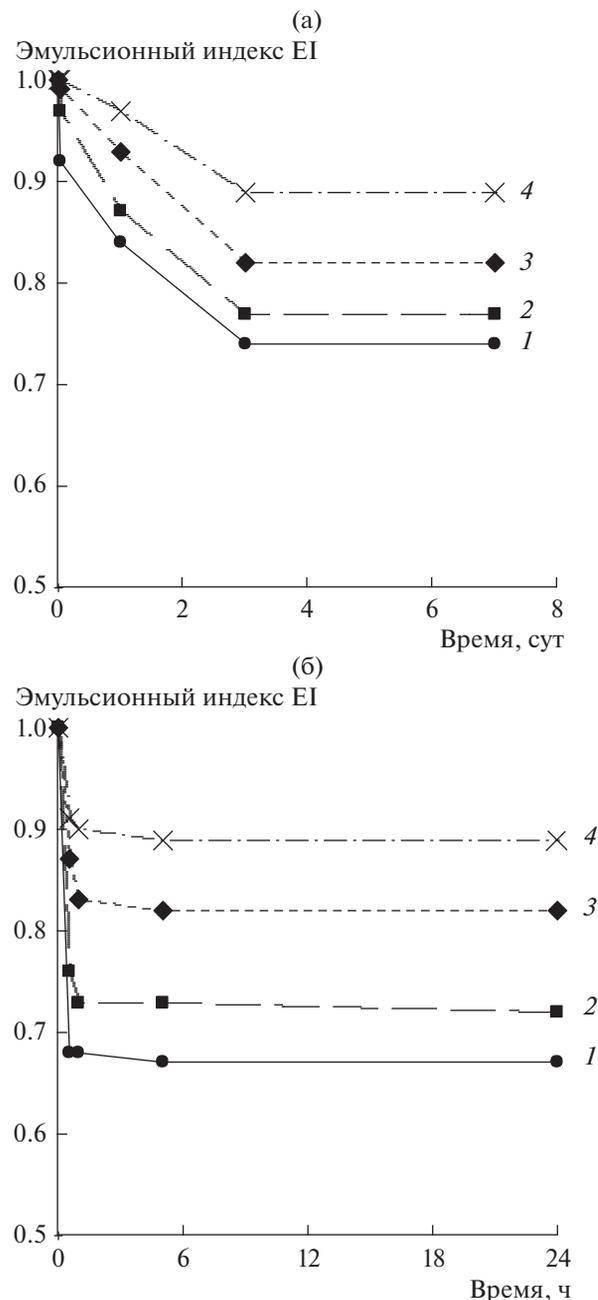


Рис. 5. Зависимость эмульсионного индекса от времени для эмульсии В/М на основе оливкового масла (а) и эмульсии М/В на основе октана (б). $C_t = 2.65$ (1), 5.55 (2), 8.8 (3) и 12.5 г/100 мл (4).

Характерно, что эмульсии, полученные с применением микрочастиц талька методом встряхивания в пробирке, были устойчивы к коалесценции при $C_t > 2.5$ г/100 мл, так же как и эмульсии, полученные с помощью миксера.

На рис. 7 показана зависимость среднего по объему диаметра d_{43} капель эмульсий октана в воде от концентрации талька в системе. Данные образцы были исследованы сразу после их полу-

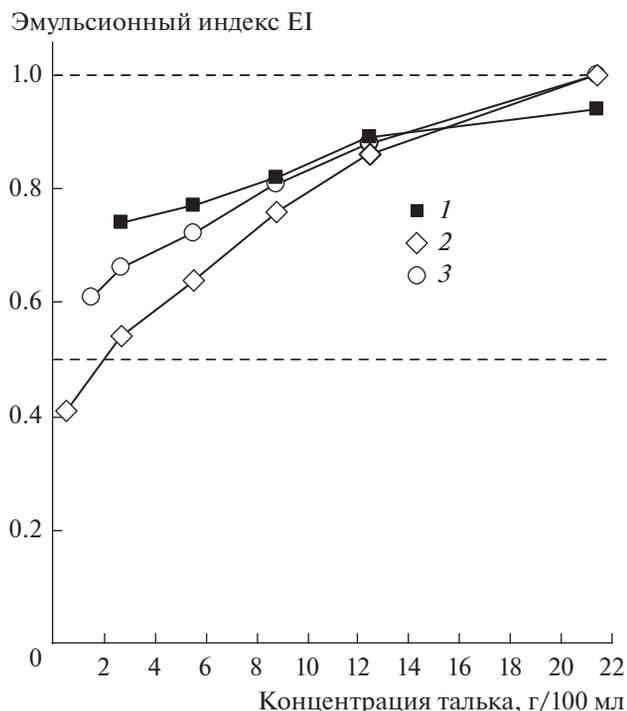


Рис. 6. Зависимость эмульсионного индекса от концентрации талька C_t через 3 суток хранения эмульсий. 1 – эмульсии В/М на основе оливкового масла, 2 и 3 – эмульсии М/В на основе гексана и октана соответственно.

чения методом встряхивания. Видно, что с увеличением C_t диаметр каплей уменьшается до примерно 150 мкм (для всех эмульсий $CV = 54\text{--}64\%$). Таким образом, оптимальная концентрация частиц талька, при которой образовывались высокоустойчивые эмульсии с наименьшим размером каплей, составила 8.8–21.5 г/100 мл жидкой фазы.

Как показали проведенные ранее исследования, эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, проявляют чрезвычайно высокую устойчивость в отношении коалесценции и остальдова созревания, а при высокой концентрации твердой фазы также и к седиментации [11, 12].

2.2. Обращение фаз

При объемной доле масла (октана) $\Phi_O = 0.25$ и исходной концентрации микрочастиц талька $C_t = 2.7\text{--}12.5$ г/100 мл получались устойчивые прямые эмульсии (рис. 8). При постепенном увеличении доли масла до $\Phi_O = 0.5\text{--}0.54$ наблюдалось обращение фаз: прямая эмульсия превращалась в обратную. При исходной концентрации $C_t = 12.5$ г/100 мл обращение фаз не имело места вплоть до $\Phi_O = 0.75$, несмотря на то, что уже при $\Phi_O = 0.57$ эмульсия М/В стала неустойчивой и далее практически разрушилась.

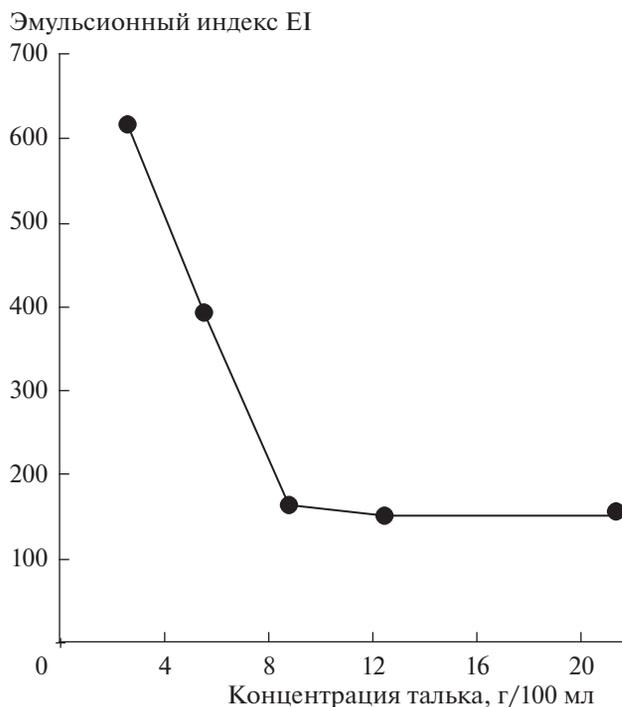


Рис. 7. Средний по объему диаметр каплей d_{43} в зависимости от концентрации талька. Фаза масла – октан.

При объемной доле октана $\Phi_O = 0.75$ формировались устойчивые обратные эмульсии. С увеличением доли воды обращение фаз происходило при $\Phi_O = 0.6$. При этом устойчивая обратная эмульсия превращалась в неустойчивую и очень грубодисперсную прямую эмульсию, и только при добавлении воды до $\Phi_O = 0.54$ прямая эмульсия становилась устойчивой.

Так как при добавлении какой либо жидкой фазы одновременно уменьшалось и содержание твердой фазы, то ее концентрацию также рассчитывали по уравнению (1). Таким образом, обращение фаз происходило при значении доли масла в области $\Phi_O = 0.5\text{--}0.60$ независимо от концентрации талька C_t в диапазоне от 1.8 до 8 г/100 мл. Кроме того, обнаружена узкая область значений $\Phi_O = 0.54\text{--}0.60$, при которых устойчивые эмуль-

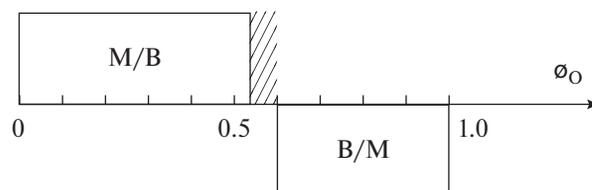


Рис. 8. Тип эмульсии в зависимости от объемной доли масла (октана) Φ_O в жидкой фазе. Заштрихованная часть – область неустойчивой эмульсии.

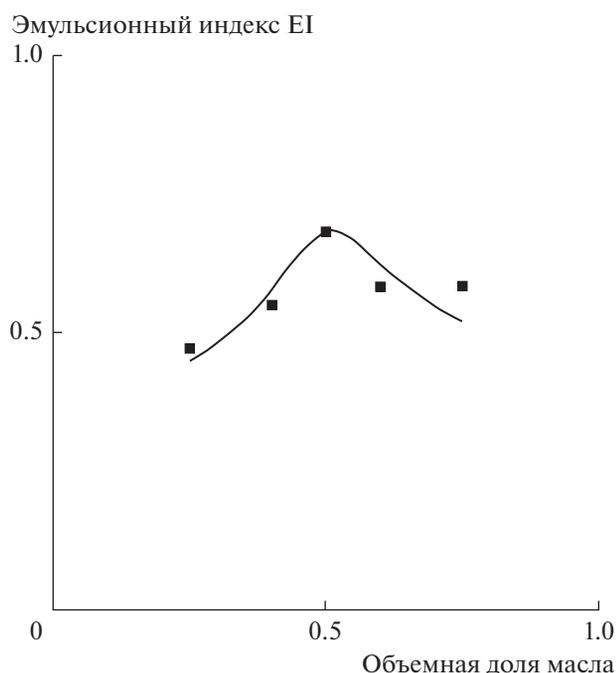


Рис. 9. Зависимость эмульсионного индекса от объемной доли масла (октана) Φ_O в жидкой фазе. При $\Phi_O < 0.5$ формировались эмульсии М/В, при $\Phi_O > 0.5$ — эмульсии В/М. Концентрация талька 5.55 г/100 мл.

сии не формировались (рис. 8). На зависимости EI от доли масла на рис. 9 имеется максимум, соответствующий $\Phi_O \approx 0.5$. Это — максимальная доля дисперсной фазы в исследованных эмульсиях, что связано с обращением фаз, происходящем при превышении этого значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидрофильно-гидрофобная поверхность пластинчатых микрочастиц талька позволяет использовать их в качестве стабилизатора эмульсий как прямого, так и обратного типа в зависимости

от природы масла, его объемной доли в жидкой фазе и порядка смачивания частиц талька водой и маслом. При доле масла $\Phi_O < 0.54$ формируются эмульсии типа М/В, а при $\Phi_O > 0.60$ — эмульсии типа В/М. В области значений $\Phi_O = 0.54–0.60$ эмульсии становятся грубодисперсными и неустойчивыми. Минимальная концентрация талька, обеспечивающая агрегативную устойчивость эмульсии, равна 1.5 г/100 мл. Оптимальная концентрация талька, при которой формировались устойчивые эмульсии со средним диаметром капель 150 мкм, составила от 8.8 до 21.5 г/100 мл жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Douillard J.M., Zajac J., Malandrini H., Claus F. // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 255. P. 341.
2. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 526.
3. Миронюк А.В., Сикорский А.А., Караваев Т.А., Сви-дерский В.А. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 6. № 6. С. 12.
4. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005.
5. Timgren A., Rayner M., Sjö M., Dejmeck P. // Procedia Food Sci. 2011. V. 1. P. 95.
6. Kruglyakov P.M. Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles. Amsterdam: Elsevier, 2000.
7. Яковлева А.А., Чыонг С.Н. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2011. № 1. С. 74.
8. Яковлева А.А., Чыонг С.Н. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 47.
9. Boskou D., Blekas G., Tsimidou M. // Olive Oil. Chemistry and Technology / Ed. by Boskou D. Amsterdam: Elsevier, 2006. P. 41.
10. Boskou D., Tsimidou M., Blekas G. // Olive Oil. Chemistry and Technology / Ed. by Boskou D. Amsterdam: Elsevier, 2006. P. 73.
11. Нуштаева А.В., Шумкина А.А. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 359.
12. Нуштаева А.В. // Colloids Surf. A. 2015. V. 481. P. 283.