

УДК 544.773

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО СМАЧИВАНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ИЗОМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

Нуштаева А.В.

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза,
e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Основная характеристика избирательного смачивания твердых частиц – угол θ_{ow} , который образует отдельная частица при контакте с межфазной поверхностью вода – масло. С углом θ_{ow} связано гидрофильно-липофильное отношение HLR, которое также является характеристикой смачивания. В данной работе калориметрическим методом измеряли теплоту смачивания твердых частиц нерастворимого сухого порошка водой ΔH_w и теплоту смачивания маслом ΔH_o . По значениям ΔH_w и ΔH_o определяли гидрофильно-липофильное отношение HLR как отношение теплот смачивания и рассчитывали краевой угол θ_{ow} . Исследовались полидисперсные изоморфные твердые частицы различной природы: пластинчатые частицы микроталька Талькон Т-20, а также частицы пищевых твердых эмульгаторов. В качестве пищевых эмульгаторов использовались порошки растительного происхождения: корица молотая, имбирь молотый, горчичный порошок, мускатный орех молотый. Для частиц талька микрометрического размера значения краевых углов θ_{ow} составили 97° (и HLR < 1 соответственно) для межфазной поверхности вода – оливковое масло и 85° (HLR > 1) для межфазной поверхности вода – гексан. В случае пищевых порошков значения краевых углов θ_{ow} находились в пределах 56–66° (и HLR > 1 соответственно). Все полученные значения HLR и краевого угла θ_{ow} хорошо согласуются с результатами применения данных частиц в качестве стабилизаторов эмульсий Пикеринга. При величине гидрофильно-липофильного отношения HLR больше 1 формировались устойчивые прямые эмульсии с применением пищевых порошков и талька в случае использования предельного углеводорода в качестве неполярной фазы. При величине HLR меньше 1 формировались устойчивые обратные эмульсии (из частиц талька в случае использования оливкового масла в качестве неполярной фазы).

Ключевые слова: микрочастицы, тальк, эмульсии, краевой угол

DETERMINATION OF THE ANGLE OF SELECTIVE WETTING OF POLYDISPERSE ISOMORPHIC SOLID PARTICLES

Nushtaeva A.V.

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

The main characteristic of selective wetting of solid particles is the angle θ_{ow} that a single particle forms at contact with the water-oil interface. A hydrophilic-lipophilic ratio HLR is associated with the angle θ_{ow} and it is also a wetting characteristic. The wetting heat of solid particles of insoluble dry powder with water ΔH_w and the wetting heat with oil ΔH_o were measured by the calorimetric method in this work. By the values ΔH_w and ΔH_o the hydrophilic-lipophilic ratio was determined as the ratio of the wetting heats, and the contact angle θ_{ow} was calculated. The polydisperse isomorphous solid particles of different nature were investigated: lamellar microtalc particles Talcon T-20 and particles of food solid emulsifiers. As food emulsifiers, powders of plant origin were used: ground cinnamon, ground ginger, mustard powder, ground nutmeg. In the case of talc particles of micrometric size, the value of the contact angle θ_{ow} was equal to 97° (and HLR < 1, respectively) for the water – olive oil interface and it was equal to 85° (HLR > 1) for the water – hexane interface. In the case of food powders, the values of the contact angles θ_{ow} were in the range of 56–66° (and HLR > 1, respectively). All the values of HLR and the contact angle θ_{ow} are in good agreement with the results of using these particles as stabilizers of Pickering emulsions. When the ratio HLR was greater than 1, stable direct emulsions were formed using food powders or talc in the case of using a saturated hydrocarbon as the non-polar phase. When the ratio HLR is less than 1, stable reverse emulsions were formed (from talc particles in the case of using olive oil as a non-polar phase).

Keywords: microparticles, talc, emulsions, contact angle

Основной характеристикой избирательного смачивания твердых частиц является краевой угол θ_{ow} , который образует поверхность частицы при контакте с межфазной поверхностью вода – масло. От угла θ_{ow} зависит гидрофильно-липофильное отношение (hydrophile-lipophile ratio – HLR) твердой частицы и, следовательно, положение, которое занимает отдельная частица на межфазной поверхности вода – масло. Способность твердых частиц стабилизировать эмульсии также определяется краевым углом θ_{ow} и гидрофильно-липофильным от-

ношением частицы. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, традиционно называют эмульсиями Пикеринга.

Для частиц микронного (и меньшего) размера нет однозначного метода для определения реальных углов избирательного смачивания, поэтому обычно для маленьких твердых частиц краевые углы измеряют на макроскопической поверхности такого же или подобного химического состава. Эти методы позволяют получить значения гистерезисных углов краевых углов – углов оттекания и натекания воды [1]. Первый способ

получения макроскопической поверхности из порошка с частицами микроскопического размера заключается в том, что модифицированный, а затем высушенный порошок спрессовывают в плоскую «таблетку». Методом сидячей капли или методом прижатой капли можно измерить гистерезисный угол смачивания водой (капля воды в воздушной среде) или угол избирательного смачивания (капля воды в фазе масла).

Второй способ состоит в применении стеклянной пластины или шара, которые модифицируют добавками поверхностно-активных веществ вместе с навеской твердого эмульгатора. Стеклянная макроскопическая поверхность идеально подходит, например, для твердых частиц кремнезема, поскольку химический состав стекла близок к составу кремнезема SiO_2 . Лабораторное стекло приблизительно на 75% состоит из SiO_2 . Поверхность стекла так же, как и поверхность кремнезема, отрицательно заряжена в нейтральных и щелочных водных растворах. К тому же в процессе модификации коллоидные частицы (или их агрегаты) самопроизвольно закрепляются на поверхности стеклянной пластины. Это явление называется контактной коагуляцией.

Некоторые авторы [2, 3] считают, что краевой угол, измеренный на макроскопической поверхности, отличается от угла, образующегося на микроскопических частицах, даже если химически они идентичны. Методы, с помощью которых можно рассчитать угол смачивания непосредственно коллоидных сферических частиц, основаны на измерении двумерного поверхностного давления в монослое частиц [2] или на измерении теплоты смачивания (энтальпии иммерсии) сухого порошка [3, 4].

Материалы и методы исследования

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, рН водной вытяжки 7,5–9,5, согласно данным производителя. А также применялись пищевые твердые частицы: корица молотая, имбирь молотый, горчичный порошок, мускатный орех молотый.

В качестве водной фазы применяли дистиллированную воду. В качестве фазы масла мы использовали предельные углеводороды н-гексан (ос.ч., НПК Криохром) с плотностью 0,655 г/см³ и вязкостью $0,294 \cdot 10^{-3}$ Па·с (при температуре 25 °С), н-октан (99%, Acros Organics, США) с плотностью 0,708 г/см³ и вяз-

костью $0,508 \cdot 10^{-3}$ Па·с (при 25 °С); а также оливковое масло (марка Pomace olive oil, Villa Dogada, Испания) с плотностью 0,910 г/см³ и вязкостью $65,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с (при температуре 25 °С), измеренной в данной работе вискозиметрическим методом с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2-0,56.

Определение краевого угла (метод теплоты смачивания) (рис. 1). Для определения теплоты смачивания твердых частиц нерастворимого сухого порошка водой ΔH_w или маслом ΔH_o использовали калориметр «Эксперт-001К» (производство «Эконикс-Эксперт»). Навеску порошка 4–7 г предварительно высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы, охлаждали до комнатной температуры 25 °С и осторожно помещали на поверхность смачивающей жидкости (воды или масла) объемом 200 мл в калориметрическом стакане Дювара с магнитной мешалкой. Измеряли изменение температуры Δt_1 в процессе погружения навески порошка в жидкую фазу. Рассчитывали теплоту смачивания:

$$\Delta H = \frac{U^2 \Delta \tau}{R \Delta t_2} \Delta t_1,$$

где Δt_1 и Δt_2 – изменение температуры при иммерсии и при нагревании (для измерения константы калориметра), соответственно; U – напряжение постоянного тока, подаваемое на нагреватель; R – электрическое сопротивление нагревателя; $\Delta \tau$ – время нагревания.

Мы рассчитывали гидрофильно-липофильное отношение HLR, выраженное через теплоты смачивания (П.М. Кругляков в [4]):

$$HLR_w = \frac{\Delta H_w}{\Delta H_o}. \quad (1)$$

С другой стороны, гидрофильно-липофильное отношение можно выразить через краевой угол θ_{ow} (угол избирательного смачивания твердой частицы при контакте с межфазной поверхностью вода – масло) (П.М. Кругляков в [4]):

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

Таким образом, значение HLR определяется только краевым углом в отличие от теплот смачивания ΔH_w или ΔH_o , которые зависят как от краевого угла, так и от размера зерен порошка. Если считать что выражения (1) и (2) равны, то из HLR можно определить величину краевого угла θ_{ow} .

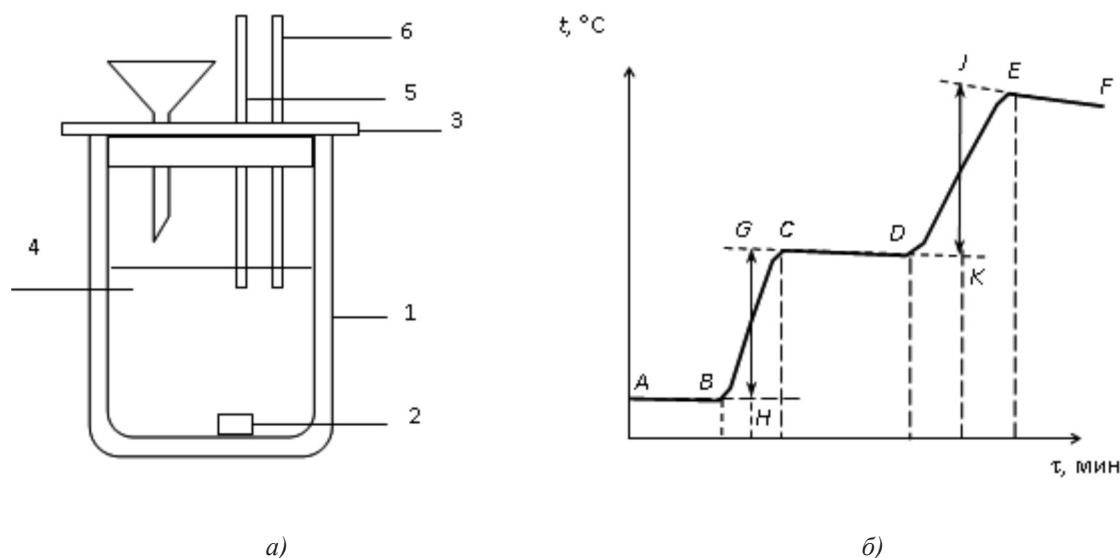


Рис. 1. Метод теплоты смачивания: а) калориметр; б) температурная кривая; $GH = \Delta t_1$; $JK = \Delta t_2$; 1 – калориметрический стакан; 2 – магнитная мешалка; 3 – крышка; 4 – смачивающая жидкость; 5 – термометр; 6 – нагреватель

Получение эмульсий. В пробирку помещали навеску порошка твердого стабилизатора, добавляли дистиллированную воду и углеводородную фазу (масло). Общий объем жидкой фазы составлял 10 мл. Объемную долю масла в жидкой фазе Φ_0 рассчитывали по формуле

$$\Phi_0 = V_o / (V_o + V_w),$$

где V_o и V_w – объем масла и воды соответственно. Эмульсии получали методом встряхивания данной смеси в пробирке с притертой крышечкой. Эмульсии оставляли для хранения и наблюдения при комнатной температуре 25 °С. Наблюдение за устойчивостью эмульсионных систем велось в течение недели. Концентрацию твердой фазы рассчитывали в % по массе в пересчете на водную фазу. Тип эмульсии определяли по направлению седиментации капель.

Результаты исследования и их обсуждение

Методом теплоты смачивания были определены смачивающие характеристики, такие как гидрофильно-липофильное отношение HLR_{wt} и избирательный краевой угол θ_{ow} для ряда порошков, которые использовались в качестве твердых стабилизаторов эмульсий Пикеринга (таблица). Для микроталька Талькон Т-20 значения углов избирательного смачивания θ_{ow} , полученные в нашей работе, составили 97° (и, следовательно, $HLR < 1$) для поверхности раздела вода – оливковое масло и 85° (и $HR > 1$) для межфазной по-

верхности вода – гексан. Данные значения краевых углов косвенно подтверждает и тот факт, что при встряхивании или взбивании смеси воды, гексана (или октана) и талька формируются эмульсии прямого типа (масло в воде, М/В), а из смеси воды, оливкового масла и талька – эмульсии обратного типа (вода в масле, В/М) при прочих равных условиях (доля масла в жидкой фазе $\Phi_0 = 0,5$; концентрация талька от 5 до 30% (мас.) в пересчете на воду). В соответствии с правилом Банкрофта частицы твердого стабилизатора формируют эмульсии, в которых дисперсионной средой становится более смачивающая жидкость. Таким образом, при краевом угле $\theta_{ow} < 90^\circ$ формируются прямые эмульсии, а при $\theta_{ow} > 90^\circ$ – обратные.

При объемной доле масла $\Phi_0 = 0,75$ из талька, гексана (или октана) и воды получались эмульсии В/М. В случае оливкового масла в качестве углеводородной фазы всегда получались эмульсии В/М, даже при доле масла $\Phi_0 = 0,25$ (в этом случае формировалась обратная, но очень неустойчивая эмульсия).

Тальк – природный слоистый минерал с частицами пластинчатой формы (рис. 2), продукт механического измельчения горной породы талькит. По химическому содержанию тальк представляет собой гидрат магниевого силиката $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot nH_2O$, который не растворим ни в воде, ни в органических растворителях. На поверхности талька есть базальные гидрофобные грани и боковые гидрофильные грани. Угол смачивания такой

частицы зависит от соотношения базальной и боковой поверхностей, а значит, и от степени помола [5, 6]. Средний краевой угол на границе вода – воздух θ_w (угол смачивания водой) для молотого талька, измеренный в [5], составляет 70–73°. При уменьшении среднего медианного размера частиц от 15,2 мкм до 2,9 мкм угол θ_w уменьшается от 70 до 65° [6] за счет увеличения доли боковых поверхностей. Поверхностно-активные компоненты оливкового масла могут адсорбироваться на боковых гидрофильных гранях частиц талька, увеличивая, таким образом, угол избирательного смачивания θ_{ow} на границе вода – оливковое масло по сравнению углом θ_{ow} для поверхности вода – гексан.

Теоретически микрочастицы талька обладают оптимальными характеристиками, необходимыми для стабилизации пен, стабилизированных твердыми частицами, и эмульсий Пикеринга, поскольку из многочисленных опытных данных известно, что лучшими стабилизаторами являются твердые частицы с размером от нескольких десятков нм до нескольких мкм и краевым углом $\sim 70^\circ$ (для формирования однослойных пенных или эмульсионных пленок) или $\sim 86^\circ$ (для бислойных пленок) [7]. Одно-

слойная пленка представляет собой один слой твердых частиц, перекрывающих эмульсионную или пенную пленку как мостики. Бислойная пленка состоит из двух контактирующих слоев частиц, каждый из которых представляет собой межфазный слой на поверхности капли или пузыря.

Другие образцы в таблице являются натуральными пищевыми порошками растительного происхождения с полидисперсными частицами различной формы (рис. 3). Корицу получают помолом коры дерева *Cinnamomum verum* (сем. *Lauraceae*), имбирь – из корневища *Zingiber officinale* (сем. *Zingiberaceae*), порошок мускатного ореха – из плода (ореха) растения *Myristica fragrans* (сем. *Myristicaceae*), горчичный порошок – из семян травянистых растений *Sinapis alba* или *Brassica juncea* (сем. *Brassicaceae*). Натуральные твердые эмульгаторы активно применяются для получения пищевых эмульсий [4, 8, 9 и др.]. Как видно из таблицы, все исследованные пищевые порошки являются относительно гидрофильными. Значения углов избирательного смачивания θ_{ow} находились в пределах от 56 до 66° для межфазной поверхности вода – оливковое масло, а величина гидрофильно-липофильного отношения $HLR > 1$.

Характеристики смачивания частиц

Порошок	Теплота смачивания водой ΔH_w , Дж/г	Теплота смачивания маслом ΔH_o , Дж/г	HLR_{wt}	Краевой угол θ_{ow}°
Микротальк	31,02	47,64 19,87 гексан*	0,65 1,56	97 85
Корица молотая	$72,2 \pm 5,6$	$12,8 \pm 1,3$	5,6	66
Имбирь молотый	$41,7 \pm 5,8$	$6,6 \pm 1,7$	6,3	64,5
Горчичный порошок	$49,5 \pm 1,1$	$7,6 \pm 0,7$	6,5	64
Мускатный орех	$41,9 \pm 4,3$	$3,3 \pm 0,8$	12,7	56

Примечание. *в остальных случаях фаза масла представляет собой оливковое масло.

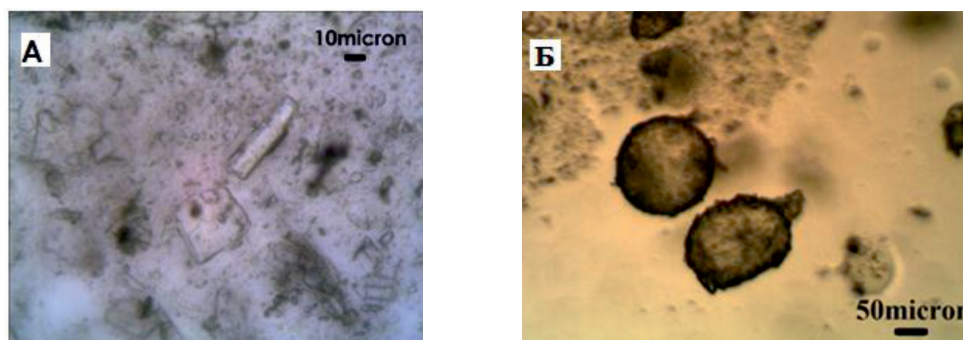


Рис. 2. Микрофотографии частиц микроталька Талькон Т-20 на поверхности сидячей капли воды (а) и капель эмульсии октана в воде, стабилизированных этими частицами (б)

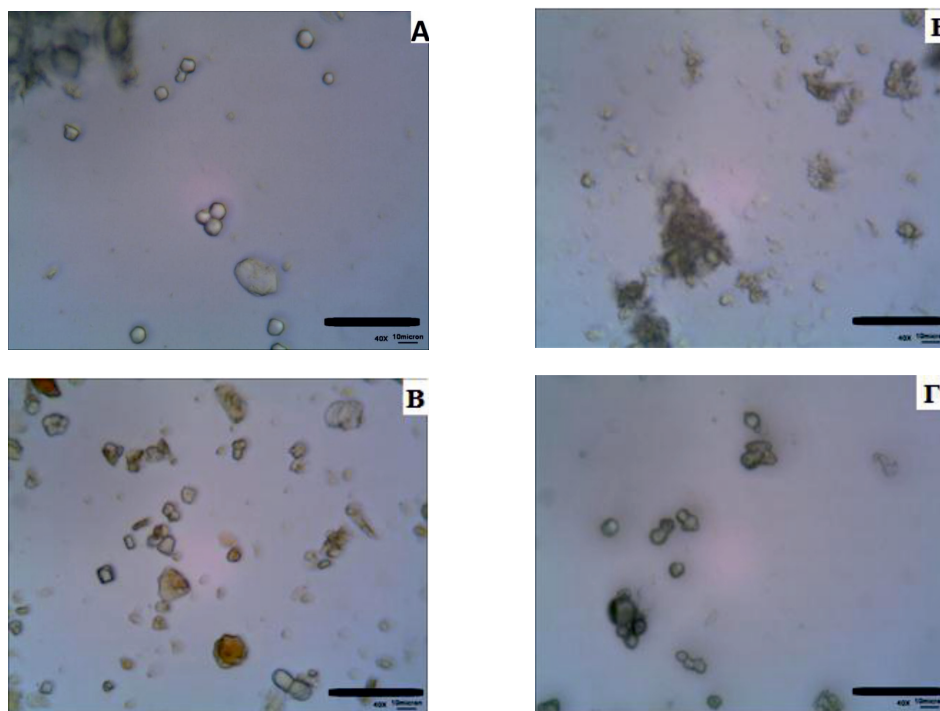


Рис. 3. Микрофотографии частиц пищевых порошков на поверхности сидячей капли воды: (а) имбирь, (б) горчичный порошок, (в) корица, (з) мускатный орех. Длина метки 50 мкм

Твердые частицы всех исследованных пищевых порошков формировали устойчивые эмульсии прямого типа (углеводородная фаза – оливковое масло), что согласуется с полученными для них значениями краевого угла θ_{ow} . Эмульсии были устойчивы против коалесценции при концентрации твердой фазы, превышающей значение в пределах от 0,3% (горчичный порошок) до 4% (молотый имбирь). Данные эмульсии также проявляли устойчивость против седиментации при достаточно высокой концентрации твердых частиц: от 15% (горчичный порошок и молотая корица) до 30% (молотый имбирь и молотый мускатный орех) [4]. Устойчивость систем и против коалесценции, и против седиментации одновременно выражалась в том, что прямые эмульсии, полученные при доле масла $\phi_o = 0,5$, не выделяли ни дисперсную фазу (масло), ни дисперсионную среду (воду) в течение длительного времени.

Заключение

Методом теплоты смачивания были получены значения гидрофильно-липофильного отношения HLR_{wt} и краевого угла θ_{ow} (угла избирательного смачивания) для полидисперсных твердых частиц различной природы, хорошо согласующиеся с результатами применения данных частиц в каче-

стве твердых стабилизаторов эмульсий прямого или обратного типа.

Список литературы / References

1. Nushtaeva A.V. Contact angles of selective wetting of hexylamine- modified silica surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. vol. 451. P. 101–106. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.050.
2. Douillard J.M., Zajac J., Malandrini H., Claus F. Contact angle and film pressure: study of a talk surface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. vol. 255. P. 341–351.
3. Yan N., Maham Y., Masliyah J.H., Gray M.R., Mather A.E. Measurement of contact angles for fumed silica nanospheres using heat of immersion data. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. vol. 228. P. 1–10.
4. Nushtaeva A.V. Natural food-grade solid particles for emulsion stabilization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. vol. 504. P. 449–457. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.084.
5. Tarasevich Y.I., Aksenenko E.V. Hydrophobicity of talc basal surface. *Colloid Journal*. 2014. vol. 76. no. 4. P. 483–489. DOI: 10.1134/S1061933X14040140.
6. Миронюк А.В., Сикорский А.А., Караваев Т.А., Сви́дерский В.А. Реологическое поведение водных суспензий талька // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 6. № 6. С. 12–14.
7. Myronyuk A.V., Sikorsky A.A., Karavaev T.A., Svider-sky V.A. Rheological Behavior of Talc Aqueous Suspensions // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2012. Vol. 6. № 6. P. 12–14 (in Russian).
8. Horozov T.S. Foams and foam films stabilized by solid particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2008. vol. 13. P. 134–140.
9. Tavernier I., Wijaya W., der Meeren P.V., Dewettinck K., Petel A.R. Food-grade particles for emulsion stabilization. *Trend in Food Science & Technology*. 2016. vol. 50. P. 159–174. DOI: 10.1016/j.tifs.2016.01.023.
10. Xiao J., Li Y., Huang Q. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. *Trend in Food Science & Technology*. 2016. vol. 55. P. 48–60. DOI: 10.1016/j.tifs.2016.05.010.