УДК 544.773

ПЕННЫЕ И ЭМУЛЬСИОННЫЕ ПЛЕНКИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦАМИ МИКРОТАЛЬКА**Нуштаева А.В.***ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»,
Пенза, e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru*

Полидисперсные пластинчатые частицы микроталька Талькон Т-20 (Байкальские минералы) со средним диаметром $d_{50} = 6$ мкм применяли для стабилизации свободных (изолированных) водных пленок. Получены высокоустойчивые макроскопические пенные и эмульсионные пленки, стабилизированные микрочастицами талька. Время жизни самопроизвольно утончающихся под действием гравитации пленок достигало 1 часа и более. Исследовалось изменение толщины пленки при самопроизвольном утончении. Толщину пленок (водных) определяли кондуктометрическим методом. Пенные пленки утончались за 3–5 мин до квазиравновесной толщины, которая составила 60 мкм или более в зависимости от способа формирования межфазного слоя твердых частиц. Эффективный диаметр твердых частиц, рассчитанный из равновесной толщины, составил 45 мкм. Это значение было близко к максимальному размеру пластинчатых частиц 30–35 мкм, полученному микроскопическим методом. В отличие от пенных пленок утончение эмульсионной пленки (водной в гексане) продолжалось в течение всего периода измерений (120 мин); и наименьшая достигнутая толщина была равна примерно 160 мкм. В соответствии с устойчивыми эмульсионными пленками (как водными, так и углеводородными) получены также устойчивые объемные эмульсии как прямого, так и обратного типа в зависимости от типа фазы масла (гексан или оливковое масло). Это объясняется неоднородностью поверхности частиц талька, на которой есть базальные гидрофобные и боковые гидрофильные грани. Предполагается, что дифильные компоненты оливкового масла могут адсорбироваться на боковых гранях частиц талька, делая их полностью гидрофобными. Несмотря на высокую стабильность свободных пленок, объемные пены не формировались ни при встряхивании, ни при перемешивании миксером.

Ключевые слова: микрочастицы, пены, эмульсии, пленки**FOAM AND EMULSION FILMS STABILIZED WITH MICROTALC PARTICLES****Nushtaeva A.V.***Penza State University of Architecture and Construction, Penza, e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru*

Polydisperse lamellar particles of microtalc Talcon T-20 (Baikal minerals) with mean diameter of $d_{50} = 6$ μm were used for stabilization of free (isolated) aqueous films. The high stable macroscopic foam and emulsion films stabilized by the talc microparticles were formed. Life time of the films thinning spontaneously under the influence of gravity reached one hour or more. The change in the film thickness during spontaneous thinning was investigated. The thickness of the aqueous film was measured by the conductometric method. The foam films was thinning for 3–5 minutes until quasi-equilibrium thickness that was equal to 60 μm or more in depending on a method for forming the interphase layer of solid particles. The effective diameter of the solid particles, calculated from the equilibrium thickness, was equal to 45 μm . This value was close to the maximum size of the lamellar particles 30–35 microns that was determined by microscopic method. Unlike foam films the thinning of the emulsion film (aqueous in hexane) continued throughout the entire measurement period (120 min); and the smallest achieved thickness was equal to approximately 160 μm . In accordance with stable emulsion films (both aqueous and hydrocarbon) the stable bulk emulsions of both direct and inverse type were also obtained depending on the type of oil phase (hexane or olive oil). This is due to the heterogeneity of the surface of the talc particles, on which there are basal hydrophobic and lateral hydrophilic facets. It is assumed that the diphylic components of olive oil can be adsorbed on the lateral faces of the talc particles, making them completely hydrophobic. Despite the high stability of free films bulk foams were not formed either by shaking or stirring with a mixer.

Keywords: microparticles, foams, emulsions, films

Тальк – природный слоистый минерал с частицами пластинчатой формы, продукт механического измельчения горной породы талькит. По химическому содержанию тальк представляет собой магниевый силикат состава $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который не растворим ни в воде, ни в органических растворителях. Этот минерал широко применяется в промышленности, косметологии, медицине и фармакологии (как адсорбирующая присыпка и как источник магния и кремния), в пищевой промышленности (зарегистрирован как пищевая добав-

ка Е553b). Тальк характеризуется неспособностью служить питательной средой для микроорганизмов и дешевизной.

С точки зрения смачивания частицы талька являются гидрофильно-гидрофобными [1]: на их поверхности есть базальные грани (гидрофобные) и боковые грани (гидрофильные) (рис. 1). Угол смачивания такой частицы зависит от соотношения базальной и боковой поверхностей, а значит, и от степени помола. Эффективный (средний) угол смачивания молотого талька водой равен $70\text{--}73^\circ$ [1]. При уменьшении

среднего медианного размера частиц от 15,2 мкм до 2,9 мкм угол смачивания водой уменьшается от 70 до 65° [2] за счет увеличения доли боковых поверхностей. Угол смачивания непосредственно базальной поверхности – 80° [1].

Рис. 1. Схематичное изображение частицы талька

Теоретически микрочастицы талька обладают оптимальными характеристиками, необходимыми для стабилизации пен и эмульсий Пикеринга. Экспериментально найдено [3], что лучшими стабилизаторами являются частицы с размером частиц от нескольких десятков нм до нескольких мкм и краевым углом ~70° (для формирования однослойных пленок, т.е. содержащих один слой твердых частиц) или ~86° (для бислойных пленок). Целью данного исследования было экспериментальное изучение стабилизации микрочастицами талька пенных и эмульсионных пленок, составляющих структуру концентрированных пен и эмульсий и определяющих их устойчивость. Объектом исследования были свободные (изолированные) водные пленки, полученные вне эмульсий и пен.

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.

В качестве водной фазы применяли дистиллированную воду или 0,1 М раствор хлорида калия. В качестве фазы масла мы использовали:

- 1) н-гексан (ос.ч., НПК Криохром, Россия) с плотностью 0,655 г/см³ и вязкостью $0,294 \cdot 10^{-3}$ Па·с (при температуре 25 °С) [4];
- 2) оливковое масло (марка Pomace olive oil, Villa Dorada, Испания) с плотностью 0,910 г/см³ и вязкостью $65,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с (при температуре 25 °С).

Вязкость масла измеряли методом вискозиметрии с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2-0.56. Максимальный размер частиц определяли с помощью оптического микроскопа (Levenhuk, Китай) с объективами 4, 10 и 40х и камерой (Levenhuk С310). Микрофотографии также получали, применяя микроскоп и камеру Levenhuk.

Получение и характеристика свободных пленок

Для получения пленок в химическом стакане формировали межфазную поверхность вода/воздух или вода/масло с межфазным (адсорбционным) слоем частиц талька. Для этого на поверхность 0,1 М водного раствора KCl напыляли небольшое количество порошка талька и распределяли его по поверхности медленным вращением стаканчика (первый вариант). Во втором варианте метода водную фазу, содержащую 1 % (мас.) талька и 0,1 М KCl, перемешивали с помощью миксера. Так формировался межфазный слой твердых частиц на поверхности вода/воздух. Затем осторожно наливали сверху гексан, не допуская эмульгирования; в результате получали межфазный слой твердых частиц на поверхности вода/масло.

Водные пленки формировали методом вытягивания круглой платиновой рамки из водной фазы в фазу масла (или воздуха). Внутренний диаметр рамки – 4,8 мм, толщина проволоки – 0,26 мм (рис. 2). Толщину свободной водной пленки h определяли кондуктометрическим методом, измеряя ее электропроводность ϵ_f кондуктометром «Эксперт-002» (Россия) и рассчитывая h по формуле [5]:

$$h = \epsilon_f \cdot \frac{\ln(r_2 / r_1) \cdot nB}{2\pi\epsilon_{sp}},$$

где ϵ_{sp} – удельная электропроводность 0,1 М раствора KCl при температуре проведения эксперимента; $r_1 = 2,25$ и $r_2 = 0,28$ мм – радиусы внешнего и внутреннего электродов с учетом водных менисков; $nB = 3,3$ – множитель, учитывающий кратность пленки n , содержащей твердые частицы, и эмпирический коэффициент B , зависящий от распределения жидкости между частицами [5].

Для формирования пленки гексана в воде применяли рамку из фторопласта с внутренним диаметром 5,0 мм и толщиной 0,2 мм. В этом случае рамку погружали из фазы масла в водную фазу.

Рис. 2. Иллюстрация к методу определения толщины свободной пленки кондуктометрическим методом: (а) фотография пенной пленки, полученной из 1 % суспензии талька на платиновой рамке диаметром 4,5 мм; (б) схема рамки с пленкой; 1 и 2 – внешний и внутренний электроды; r_1 и r_2 – радиусы электродов с учетом водных менисков

Приготовление эмульсий

Для приготовления эмульсий с объемной долей масла $\Phi_o = 0,5$ брали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл масла. В случае $\Phi_o = 0,25$ или 0,75 общий объем жидкой фазы оставался равным 20 мл. Навеску порошка талька диспергировали в одной из фаз (либо в воде, либо в масле) с помощью миксера (Frother Clatronic MS 3502, Китай). Затем добавляли вторую жидкую фазу при непрерывном перемешивании миксером. Готовую эмульсию переливали в мерную пробирку с притертой пробкой для отстаивания. Тип эмульсии определяли по направлению седиментации капель или методом смешивания капли эмульсии с каплей воды на часовом стекле в случае, когда эмульсия не выделяла ни воду, ни масло. Наблюдение за эмульсией продолжали в течение недели.

Результаты исследования и их обсуждение

Гидрофильно-гидрофобные частицы микроталька самопроизвольно закреплялись на поверхности раздела фаз, образуя межфазную пленку (или адсорбционный слой). Такая межфазная пленка была хорошо видна как на поверхности капли воды в воздушной среде, так и на поверхности эмульсионных капель гексана в воде под микроскопом (рис. 3).

В наших экспериментах были получены макроскопические свободные пленки, состоящие из двух таких межфазных слоев, как пенные, так и эмульсионные: водные в гексане (на платиновой рамке) и углеводородные (гексана в воде на фторопластовой рамке). Макропленки из талька были непрозрачны-

ми и матовыми (рис. 2, а), что характерно для пленок, полученных из твердых стабилизаторов [5], в отличие от пленок, стабилизированных растворимыми ПАВ, которым свойственны прозрачность и интерференция.

Свободные эмульсионные и пенные пленки из талька были высокоустойчивыми. Время жизни некоторых из них достигало 1 ч и более. Рис. 4 иллюстрирует утончение таких устойчивых пленок вследствие вытекания внутренней жидкой фазы под действием гравитации. Пенные пленки утончались за 2–3 мин до равновесной толщины h_e , равной 60 мкм (в случае напыления талька на поверхность воды) и 105 мкм (в случае перемешивания суспензии). Из равновесной толщины h_e и краевого угла $\theta \sim 70^\circ$ был рассчитан эффективный диаметр

твердых частиц $d_{ef} = \frac{h_e}{1 + \cos \theta}$ (т.е. диаметр

эквивалентной сферы, в предположении бислойной структуры пленки: два контактирующих межфазных монослоя твердых частиц [5]). Для самых тонких пленок значение d_{ef} составило 45 мкм, близкое к максимальному размеру частиц – 30–35 мкм, измеренному с помощью микроскопа. В отличие от пенных пленок утончение эмульсионной пленки (водной в гексане) продолжалось в течение всего периода измерений (120 мин). Наименьшая достигнутая толщина была равна 159 мкм. Вероятно, более толстые пенные и эмульсионные пленки состояли из нескольких слоев талька, что соответствует полислоистой структуре пленки, когда каждый межфазный слой состоит из нескольких слоев структурированных твердых частиц.

Рис. 3. Микрофотографии межфазных пленок частиц микроталька, образованных: (а) на поверхности сидячей капли воды (на поверхности стекла в воздушной среде, увеличение 400х); (б) на поверхности капли эмульсии гексана в воде с концентрацией микроталька 5 % (мас.) при увеличении 100х

Рис. 4. Самопроизвольное утончение вертикальных свободных водных пленок под действием гравитации. Водная фаза содержит 1 % талька и 0,1 М KCl. Сплошная линия – пенная пленка; штрих-пунктирная – эмульсионная пленка (водная в гексане)

В объемных эмульсиях и пенах подобные пленки (эмульсионные и пенные) представляют собой прослойки дисперсионной среды между деформированными каплями (пузырями). Исследовалась возможность стабилизации эмульсий не модифицированными микрочастицами талька с концентрацией от 1 до 30% (мас.) в пересчете на водную фазу.

Были получены эмульсии как прямые (масло в воде), так и обратные (вода в масле) в зависимости от типа углеводородной фазы. В случае предельного углеводорода (гексан) при объемной доле фазы масла $\phi_o = 0,5$ могли быть получены эмульсии обоих типов: масла в воде, если частицы талька были предварительно диспергированы в воде, или

масла в воде при диспергировании талька в гексане. При доле масла $\Phi_o = 0,25$ (гексан) формировались прямые эмульсии, а при $\Phi_o = 0,75$ – обратные независимо от порядка диспергирования частиц. При использовании оливкового масла в качестве органической фазы формировались только обратные эмульсии во всех случаях: даже при иммерсии порошка талька в воду, а также при доле масла $\Phi_o \geq 0,3$. При дальнейшем уменьшении доли масла (увеличении доли воды Φ_w) эмульсия разрушалась, но обращение фаз не наблюдалось. Причиной получения только обратных эмульсий может быть адсорбция на боковых (гидрофильных) поверхностях частиц талька компонентов оливкового масла, в результате чего гидрофильно-гидрофобные частицы становятся полностью гидрофобными. Известно, что тальк является хорошим адсорбентом. На его поверхности могут адсорбироваться как отдельные дифильные молекулы, так и их агрегаты [6]. Адсорбция из водной среды (например, анионного ПАВ олеата натрия в [6]) 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 предельного углеводорода гексана оливковое масло состоит из глицеридов жирных кислот (~99%), в основном олеиновой, пальмитиновой, линолевой. Кроме того, в нем содержатся такие маслорастворимые дифильные молекулы, как фенольные соединения («полифенолы»: гидрокситирозол и его производные), фосфолипиды, алифатические спирты, витамин Е (токоферолы), витамин К, каротиноиды (провитамин А) [7], которые могут гидрофобизировать боковые поверхности частиц талька.

Однако, несмотря на высокую стабильность свободных пенных пленок, объемная пена совершенно не формировалась ни при встряхивании, ни при взбивании с помощью миксера исследованных суспензий талька – с концентрацией твердых частиц от 0,5 до 50% (мас.). Это не согласуется с практикой применения твердых стабилизаторов, поскольку, во-первых, как было уже отмечено выше, микрочастицы талька обладают оптимальными характеристиками, необходимыми для стабилизации пен (как и эмульсий). Во-вторых, механизмы стабилизации твердыми частицами пен и эмульсий одинаковы [3]: закрепление частиц на межфазной поверхности с образованием защитного слоя вокруг пузырей (или капель), устойчивость пенных (или эмульсионных) пленок и струк-

турообразование в дисперсионной среде. Как показали наши исследования, частицы талька образуют межфазные пленки, а также устойчивые пенные и эмульсионные пленки. Поэтому остается пока непонятным, почему тальк не стабилизировал пены.

Заключение

Гидрофильно-гидрофобная поверхность пластинчатых частиц талька позволяет использовать их в качестве твердых стабилизаторов жидких пленок разного типа: пенных, эмульсионных водных и углеводородных. Микрочастицы талька могут стабилизировать эмульсии как прямого, так и обратного типа в зависимости от вида масла и иммерсии частиц в водную фазу или фазу масла.

Список литературы

1. Tarasevich Y.I., Aksenenko E.V. Hydrophobicity of talc basal surface // *Colloid Journal*. – 2014. – vol. 76, № 4. – P. 483–489.
2. Миронюк А.В. Реологическое поведение водных суспензий талька / А.В. Миронюк, А.А. Сикорский, Т.А. Караваев, В.А. Сви́дерский // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – Т. 6, № 6. – С. 12–14.
3. Horozov T.S. Foams and foam films stabilized by solid particles // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2008. – vol. 13. – P. 134–140.
4. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / ред. Островского Г.М. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 848 с.
5. Nushtaeva A.V. Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica / A.V. Nushtaeva, A.A. Shumkina // *Colloid Journal*. – 2013. – vol. 75, № 3. – P. 326–332.
6. Яковлева А.А. Изучение адсорбционной способности исходного и модифицированного талька к канифоли / А.А. Яковлева, С.Н. Чыонг // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2011. – № 1. – С. 74–79.
7. Boskou D., Tsimidou M., Blekas G. Polar phenolic compounds, in: *Olive oil*, ed. by D. Boskou // *Chemistry and Technology*. – Elsevier, 2006. – P. 73–92.

References

1. Tarasevich Y.I., Aksenenko E.V. Hydrophobicity of talc basal surface. *Colloid Journal*, 2014, vol. 4, no. 76, pp. 483–489.
2. Mironiuk A.V., Sikorskii A.A., Karavaev T.A., Svider-skii V.A. Rheological Behavior of Talc Aqueous Suspensions [Reologicheskoe povedenie vodnykh suspenziy tal'ka]. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii - Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2012, no. 6, pp. 12–14.
3. Horozov T.S. Foams and foam films stabilized by solid particles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2008, no. 13, pp. 134–140.
4. Ostrovskii G.M. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologii* [New reference book by the chemist and technologist. Processes and devices of chemical technologies]. St. Petersburg, ANO NPO «Professional», 2004, 848.
5. Nushtaeva A.V., Shumkina A.A. Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica. *Colloid Journal*, 2013, no. 75, pp. 326–332.
6. Iakovleva A.A., Chyong S.N. Studying of the adsorptive ability of the initial and modified talc to rosin [Izuchenie adsorbtionnoi sposobnosti iskhodnogo i modifitsirovannogo tal'ka k kanifoli]. *Izvestiia vuzov. Prikladnaia khimiia i biotekhnologiya* – News of higher education institutions. *Applied chemistry and biotechnology*, 2011, no. 1, pp. 74–79.
7. Boskou D., Tsimidou M., Blekas G. Polar phenolic compounds, in: *Olive oil*, ed. by D. Boskou, *Chemistry and Technology*, Elsevier, 2006, pp. 73–92.