УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, М.Р. Чобіт, С.Є. Троценко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

АГРЕГАТИВНО СТАБІЛЬНІ ЕМУЛЬСІЇЇ, ОДЕРЖАНІ ЗА УЧАСТІ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ

© Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Чобіт М.Р., Троценко С.Є., 2009

Одержано високостабільні емульсії типу "олія у воді", стабілізовані реакційно-здатними карбоксилвмісними пероксидними кополімерами. Досліджено залежність розміру частинок емульсій та їх стабільності від природи кополімеру та умов формування. Показано, що введення в систему незначної кількості іонів двовалентного металу, зокрема Ca^{2+}, значно підвищує агрегативну стабільність одержаних емульсій.

High-stable emulsions of "oil-in-water" type have been obtained and stabilized by reactive carboxyl-containing peroxide copolymers. The dependences of emulsion particle size as well as their stability on copolymer nature and formation conditions have been studied. It has been shown that the introduction of small quantities of bivalent metal ions, for example Ca^{2+}, improves significantly the aggregative stability of obtained emulsions.

Постановка проблеми. Однією з основних проблем, що виникають під час мікрокапсулювання твердих речовин та рідин, є забезпечення агрегативної стабільності як самих дисперсій, так і утворених мікрокапсул (запобігання їх агломерації та коагуляції) в процесах їх формування та виділення (фільтрування, центрифугування, сушіння тощо). Явища, що виникають на межі розділу фаз у процесі мікрокапсулювання, залежать насамперед від того, в якому агрегатному стані знаходяться капсульована речовина і капсулюючий матеріал, і по-друге, від фізико-хімічного стану поверхонь контактуючих фаз, тобто від характеру їх взаємодії. Зазвичай, капсулюючий матеріал становить рідку фазу (розплав або розчин), оскільки саме у рідкому стані матеріал може поширюватись по поверхні, що капсулюється, і вкривати її суцільною плівкою, яку в подальшому отверджують. Властивості ж капсульованої фази, які залежать від агрегатного стану, дисперсності, пористості, адсорбційної та хімічної активності, можуть змінюватись у широких межах. У той самий час відомо, що для підвищення стійкості дисперсій у процесах мікрокапсулювання використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) [1]. Враховуючи це, дослідження процесів формування високостабільних емульсій та суспензій за участю функціональних поверхнево-активних кополімерів, а також чинників, що впливають на їх стабільність, є важливим та актуальним завданням.

Аналіз досліджень і публікацій. Емульсії як кінцевий продукт чи напівпродукт в технології мікрокапсулювання мають велике значення у виробництві харчових продуктів (особливо молочних), фармацевтичних препаратів, косметичних засобів, фарб, сільськогосподарської продукції, в нафтовій і нафтопереробній промисловостях та багатьох інших галузях виробництва [2].

Якість емульсії визначається розміром і розподілом за розміром частинок, а також їхньою стабільністю. Агрегативна стабільність прямих та зворотних емульсій, як відомо, залежить від природи (аніон-, катіонактивні, неіоногенні), молекулярної маси, співвідношення гідрофільних та гідрофобних фрагментів у структурі поверхнево-активних речовин, використаних для їх формування, від іонної сили полярної фази, співвідношення фаз. Причому залежно від природи

ПАР вони можуть бути ефективними за стабілізації емульсій типу “олія у воді” (О/В), або “вода в олії” (В/О).

Відомі способи одержання високостабільних емульсій перфторвуглеводнів медичного застосування, що використовують ультразвук або гомогенізацію під високим тиском [3]. Для одержання емульсій в промислових масштабах перевага надається другому способу, оскільки він дає змогу отримувати емульсії у більших кількостях і з кращими фізико-хімічними характеристиками [4]. В результаті під час використання як емульгатора-стабілізатора кополімерів поліоксиетилен-поліоксипропілену отримують емульсії, стабільні до 1 міс. за Т=20 °С. Також відомі методи одержання стабільних емульсій різного типу олій, де одночасно використовуються низькомолекулярні емульгатори та полімерні стабілізатори одержаних емульсій, наприклад, терполімери розчинних та нерозчинних у воді вінілових мономерів [5]. На кафедрі органічної хімії НУ “Львівська політехніка” розроблено методи синтезу пероксидовмісних полімерів, що дають змогу вводити в їхню структуру різні функціональні ланки (аніон-, катіонактивні) і регулювати в такий спосіб їх ГЛБ [6]. Такі гетерофункціональні олігопероксиди мають поверхнево-активні властивості і можуть застосовуватись як емульгатори та стабілізатори емульсій одночасно.

Мета роботи – дослідити процеси формування прямих та зворотних емульсій у присутності пероксидовмісних емульгаторів-стабілізаторів та чинників, що впливають на їхню агрегативну стабільність.

Для дослідження агрегативної стабільності прямих та зворотних емульсій, сформованих за допомогою багатофункціональних реакційноздатних полімерів, було одержано прямі (хлороформ у воді) та зворотні (вода у хлороформі) емульсії рідин, що не змішуються, за співвідношення фаз 1:50 – 1:1. Як емульгатор та стабілізатор використовувались реакційноздатні пероксидовмісні кополімери (РК) на основі акрилонітрилу (АН), акрилової кислоти (АК) або малеїнового ангідриду (МА) як гідрофільної складової та бутилметакрилату (БМА) і пероксидного мономеру 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) з різним співвідношенням мономерних ланок (табл. 1). Синтез функціональних реакційноздатних кополімерів проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті за різних їх співвідношень (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) за 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – $2\cdot10^{-2}$ моль/л) [7]. Кополімери очищали переосадженням у гексані. Для формування щільної оболонки на поверхні частинок емульсії в систему вводився розчин солі двовалентного металу (Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}) за різного мольного співвідношення [Me^{2+}] : [карбоксильні групи РК]. Для кількісної характеристики одержаних емульсій визначали розмір частинок, швидкість зміни оптичної густини дисперсної системи за допомогою нефелометра ЛМФ-72М та швидкість її розшарування [8]. Кількісною характеристикою агрегативної стабільності емульсії була величина, обернено пропорційна до тангенса кута нахилу кривої зміни оптичної густини емульсії від часу (tg α).

Таблиця 1

Склад та деякі колоїдно-хімічні характеристики одержаних кополімерів

Полімер	Склад мономерної суміші, %мол.					Склад полімеру , %мол.					ККМ,	$\sigma_{ККМ}$	[η] в ацет., дл/г
	АН	БМА	ПМ	АК	МА	АН	БМА	ПМ	АК	МА			
РК-1а	0	50	10	40		0	68,6	6,9	24,5		0,60	33,6	0,091
РК-2а	30	40	10	20		28,2	50,4	8,6	12,8		0,18	38,9	0,077
РК-3а	30	30	10	30		29,1	45,4	10,2	15,3		0,67	37,2	0,072
РК-5а	40	30	10	20		35,0	41,0	12,5	11,5		0,23	34,5	0,075
РК-3с	40	40	5		15	40,2	42,2	4,9		12,7	-	-	0,12
РК-4с	40	30	20		10	36,8	36,4	14,6		12,2	0,42	39,4	0,07
РК-7с	0	50	20		30	0	64,8	18,1		17,1	-	-	0,11
РК-15с	30	40	10		20	28,9	49,6	6,7		14,8	0,32	33,7	0,07

З аналізу одержаних даних випливає, що оптимальною для одержання стабільних емульсій є концентрація РК, що дорівнює 0,5 %. Причому, як і очікувалось, враховуючи будову РК, стабільність прямих емульсій є набагато вищою, порівняно зі зворотними (рис. 1, табл. 2). Показано, що введення у систему різних кількостей солі $ZnCl_2$ призводить до руйнування емульсії. У той самий час введення в емульсію хлориду кальцію за мольного співвідношення $CaCl_2$ до карбоксильних груп РК, що дорівнює 1:4, забезпечує зростання стабільності емульсій більш ніж на порядок (рис. 2).

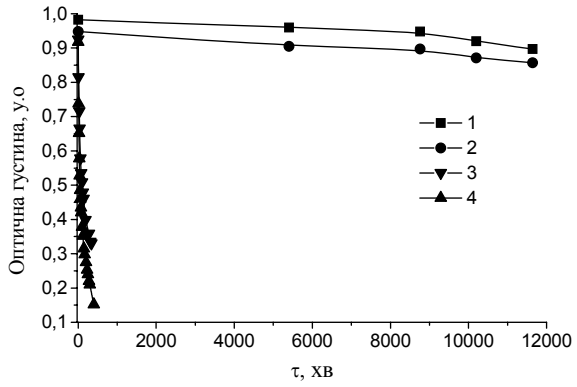


Рис. 1. Залежність оптичної густини прямих (1, 2) і зворотних (3, 4) емульсій, стабілізованих РК: 2а (1, 4) та 3а (2-3); pH=11

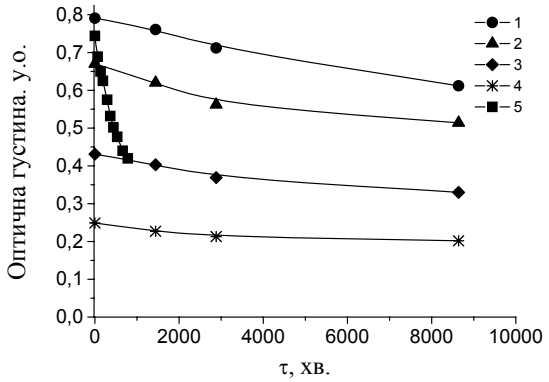
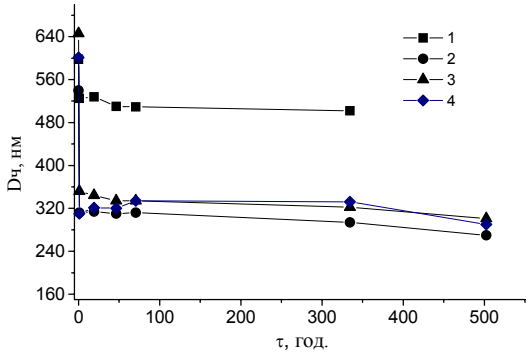
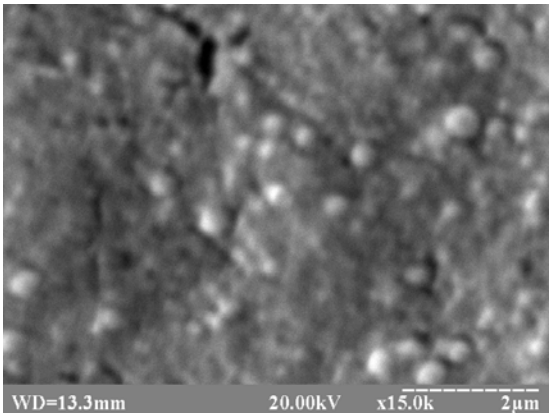


Рис. 2. Залежність оптичної густини прямих емульсій, стабілізованих РК: 1а (1), 2а (2), 3а (3 і 5), 5а (4) – в присутності $CaCl_2$ (1-4) та без (5); pH=9

Одночасно у 1,5–2 рази зменшується розмір частинок емульсії, який фактично не змінюється протягом часу дослідження, а навіть дещо зменшується, що свідчить про відсутність їх коалесценції (рис. 3). Однак збільшення концентрації $CaCl_2$ в системі вище ніж мольне співвідношення 1:2, як і у випадку $ZnCl_2$, викликає коагуляцію частинок, очевидно, внаслідок руйнування подвійного електричного шару навколо них. Агрегативна стійкість емульсії при цьому різко падає (табл. 2).



а



б

Рис. 3. Кінетичні залежності розміру частинок (а) прямих емульсій, стабілізованих РК: 1а (1), 2а (2), 3а (3, 5) 5а (4) та мікрофотографія частинок емульсії, стабілізованої РК 3а (б). $CaCl_2$, введений через 0,5 год після формування емульсії

Досліджено вплив будови РК на агрегативну стабільність емульсій та розмір частинок і встановлено, що під час використання трикомпонентних РК на основі БМА, ПМ та АК розмір частинок є в 2 рази більшим, а стабільність емульсій нижчою, ніж під час використання чотирикомпонентних РК, які додатково містять ланки АН, що, очевидно, пояснюється зміною ГЛБ

кополімеру, який визначає його поверхнево-активні властивості. Також бачимо, що агрегативна стабільність прямих емульсій, сформованих за участі РК, що містять як гідрофільну складову МА, є нижчою порівняно з емульсіями, що містять РК на основі АК. У той самий час агрегативна стабільність зворотних емульсій на основі МА-вмісних РК є вищою.

Таблиця 2

Залежність агрегативної стійкості емульсій (хлороформ у воді) від природи РК, співвідношення $[CaCl_2]$:[COOH] та pH неперервної фази

РК	Природа РК	pH	$[CaCl_2]$:[COOH], моль/моль	Агрегативна стійкість емульсій, $1/tg\alpha \cdot 10^{-4}$
РК, що містять АК				
1a	БМА-ПМ-АК (50-10-40)	9	1:4	3,4
-//-	-//-	11	-//-	25,8
-//-	-//-	12	-//-	5,5
2a	АН-БМА-ПМ-АК (30-40-10-20)	9	-//-	6,5
-//-	-//-	11	-//-	100,2
-//-	-//-	12	-//-	6,9
-//- *	-//-		-//-	0,03
3a	АН-БМА-ПМ-АК (30-30-10-30)	9	-//-	4,0
-//-	-//-	11	-//-	30,0
-//-	-//-	12	-//-	2,3
-//- *	-//-		-//-	0,02
5a	АН-БМА-ПМ-АК (40-30-10-20)	9	-//-	7,2
-//-	-//-	11	-//-	60,0
-//-	-//-	12	-//-	3,8
3a	АН-БМА-ПМ-АК (30-30-10-30)	11	-	0,04
РК, що містять МА				
3c	АН-БМА-ПМ-МА (40-40-5-15)	11,0	1:4	3,1
-//-	-//-	12,3	-//-	1,3
-“-	-//-	12,7	-//-	1,1
-“- *	-//-		-//-	0,22
4c	АН-БМА-ПМ-МА (40-30-20-10)	10,0	-//-	2,1
-//-	-//-	11,0	-//-	2,95
-//-	-//-	12,0	-//-	0,77
-//- *	-//-		-//-	0,18
7c	БМА-ПМ-МА (50-20-30)	11,0	-//-	0,61
-//-	-//-	12,0	-//-	0,51
-//- *	-//-		-//-	0,15
15c	АН-БМА-ПМ-МА (30-40-10-20)	11,0	-//-	2,74
-//-	-//-	12,0	-//-	0,83
-//-	-//-	11,0	1:2	0,54
-//-	-//-	-//-	1:1	0,21
-//- *	-//-	-//-	1:4	0,14

* – *Зворотна емульсія (вода в хлороформі).*

Оскільки використані РК є іоногенними (аніонактивними), то доцільно вивчити залежність стабільності прямих емульсій “олія у воді” від pH розчину РК. Показано, що ця залежність є екстремальною, причому найвища стабільність забезпечується за pH розчину 11,1÷11,3 (табл. 2). Очевидно, за такого pH за рахунок іонізації карбоксильних груп РК забезпечується найоптимальніша конформація макромолекул кополімеру на межі розділу фаз. З ростом pH зростає іонна сила розчину, що призводить до руйнування емульсії.

Також була досліджена швидкість розшарування прямих та зворотних емульсій, сформованих за участю РК, за співвідношення фаз 1:1 (рис. 4). Як бачимо, агрегативна стабільність концентрованих емульсій є нижчою, ніж розведених (за співвідношення фаз 1:50), що й зрозуміло, враховуючи те, що набагато зростає поверхня розділу фаз, яку необхідно стабілізувати за допомогою РК. У той самий час зберігаються залежності, характерні для розведених емульсій. Зокрема стабілізуюча здатність трикомпонентних РК є нижчою, ніж чотирикомпонентних.

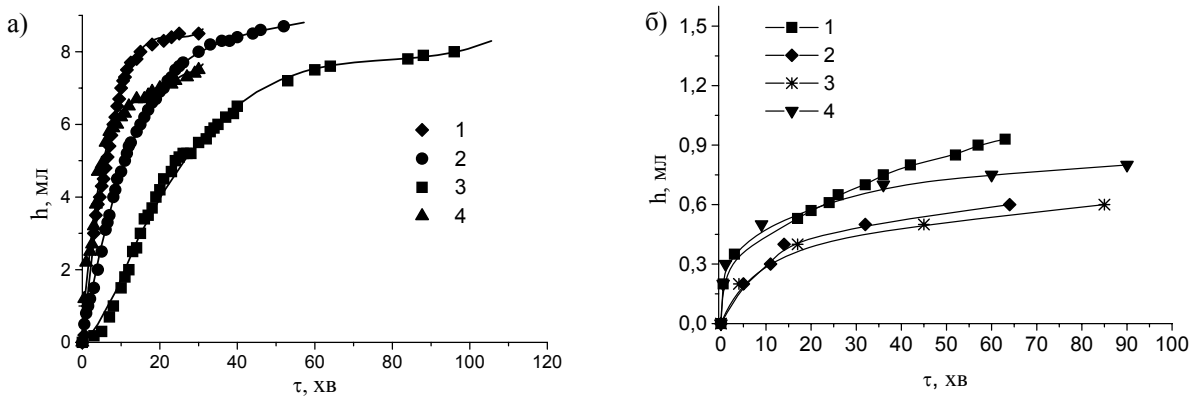


Рис. 4. Швидкість розшарування прямих (а) і зворотних (б) емульсій, стабілізованих РК: 1а (1), 2а (2), 3а (3), 5а (4)

Стабілізацію прямих емульсій краще забезпечує РК з більшим вмістом гідрофільного мономера АК (РК-3а АН-БМА-ПМ-АК/30-30-10-30), а зворотних, навпаки, з меншим вмістом АК (РК-5а АН-БМА-ПМ-АК/40-30-10-20).

Висновки. Отже, враховуючи одержані дані, можна зробити висновок, що введення в систему незначної кількості іонів двовалентного металу, зокрема Ca^{2+}, значно підвищує агрегативну стабільність емульсій, одержаних за участю карбоксилвмісних аніонактивних РК, та забезпечує формування щільної оболонки на поверхні частинок емульсії. Проведені дослідження свідчать про те, що чотирикомпонентні реакційноздатні кополімери, які додатково містять ланки акрилонітрилу, є більш ефективними стабілізаторами емульсій “олія у воді” порівняно з трикомпонентними. Визначені оптимальні величини pH розчину та концентрації РК, які забезпечують максимальну агрегативну стабільність емульсій, сформованих за їх участі.

1. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. – 216 с. 2. Вилесова М.С., Айзенштадт Н.И., Босенко М.С. и др. Разработка микрокапсулированных и гелеобразных продуктов и материалов для различных отраслей промышленности // Рос. хим. ж. – 2001. – Т. XLV, № 5–6. – С. 1–10. 3. J. G. Riess and M. Le Blanc. Preparation of perfluorochemical emulsions for biochemical use: principles, materials and method //. Ellis Horwood Series in Biomedicine, VCH, Blood Substitutes, Prep., Physiology and Medical Appl. – 1991. – Ch. 5. – P. 113–115. 4. Воробьев С.И., Иваницкий Г.Р., Маевский Е.И. Способ получения перфторуглеродных эмульсий для медицинских целей // Патент России №2070033. – 1996. 5. L.E. Ball. Anionic polymeric stabilizers for oil-in-water emulsions // US Pat. 5021526. 6. Minko S., Voronov S., Tokarev V., Luzinov I. Polymer at interface: Synthesis, adsorption, conformation and reactivity. Lviv: State University “Lvivska Polytechnica”, 1994. – 72 p. 7. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // Высокомол. соед. – 1983. – Т (А) 25. – № 5. – С. 997–1004. 8. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Кирдеева А.П. и др. – М.: Высш. шк., 1972. – 176 с.