

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. И. Маркова*, М. В. Ярусов, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов

УДК 544.773.32:542.8

Тверской государственный университет,
170002, Россия; e-mail: alenamarkova1992@gmail.ru

(Поступила 10 июля 2020)

Методом электронной спектроскопии в УФ и видимом диапазонах исследована морфология двух типов эмульсий: молочный жир в воде и вазелиновое масло в изопропиловом спирте различных концентраций. Разработанный метод основан на анализе рассеивающей компоненты электромагнитного излучения, проходящего через образец, и позволяет определить размер рассеивающих частиц (капель) и их распределение по размерам. Установлено, что с увеличением концентрации дисперсной фазы размеры частиц увеличиваются, что подтверждено независимыми методами исследования — динамического светорассеяния и оптической микроскопии.

Ключевые слова: электронная спектроскопия, эмульсия, средний размер рассеивающих частиц, распределение частиц по размерам.

The morphology of two types of emulsions – milk fat in water and liquid paraffin in isopropyl alcohol of various concentrations – was studied by electron spectroscopy in the UV and visible ranges. The developed method is based on the analysis of the scattering component of electromagnetic radiation passing through the sample, which allows determining the size of the scattering particles (droplets) and their size distribution. It was found that particle sizes increase with an increase in the concentration of the dispersed phase. That conclusion was confirmed by independent research methods: dynamic light scattering and optical microscopy.

Keywords: electron spectroscopy, emulsion, average size of scattering particles, particles size distribution.

Введение. В настоящее время эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение. Среди природных эмульсий в первую очередь выделим молоко и латекс (млечный сок каучуконосных растений). Люди давно их используют и перерабатывают, получая массу продуктов и изделий. Эмульсии, получаемые искусственным путем, находят широкое применение в пищевой, фармацевтической и химической промышленности, в мыловарении, косметике и др. На основе эмульсий получают пористые сорбенты, мембраны, краски, битумы, смазочные материалы [1, 2]. Эмульсии представляют собой дисперсные системы (нерастворимые капли одной жидкости в матрице другой жидкости). Главные характеристики эмульсий — размер капель и их распределение по размерам. В зависимости от размера капель эмульсии делят на наноэмульсии (1—100 нм) и микроэмульсии (0.1—50 мкм) [3].

Основные методы исследования морфологии эмульсий — оптическая и электронная микроскопия, методы светорассеяния (статическое и динамическое светорассеяние, нефелометрия и турбидиметрия), термогранулометрия и др. [4—6]. Каждый из этих методов имеет недостатки, например узкий диапазон определения размера капель, сложность препарации образца, трудоемкая и длительная процедура обработки полученных результатов и т. д. Поэтому существует острая необходимость в разработке новых эффективных методов анализа морфологии эмульсий.

С точки зрения оптики эмульсии относятся к мутным рассеивающим средам. За счет рассеяния света на оптических неоднородностях мутной среды происходит снижение ее прозрачности. Типичными неоднородностями мутной среды являются инородные твердые частицы, капли жидкости, га-

STUDY OF EMULSION MORPHOLOGY BY ELECTRON SPECTROSCOPY

A. I. Markova*, M. V. Yarusov, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov (Tver' State University, Tver', 170002, Russia; e-mail: alenamarkova1992@gmail.ru)

зовые пузырьки, а также изменения оптических свойств самой среды [7]. Если рассмотреть три агрегатных состояния (газ, жидкость и твердое тело), то их комбинация часто приводит к образованию мутной среды. Например, рост концентрации пузырьков газа в жидкости ведет к образованию пены, увеличение числа твердых частиц в жидкости — к образованию суспензии. К мутным средам относятся пористые материалы (газ или жидкость в порах твердого тела) и композиты (твердые частицы в твердой матрице). Эмульсии (две нерастворимые или слабо растворимые друг в друге) также представляют собой рассеивающую мутную среду.

Для проявления эффекта рассеяния в спектре образца необходимо выполнение условий [8]:

$$|\rho_m - \rho_n| > 0, |n_m - n_n| > 0, \quad (1)$$

где ρ_m , n_m и ρ_n , n_n — плотность и показатель преломления вещества матрицы и наполнителя соответственно. Именно на условия $|n_m - n_n| \approx 0$ основан принцип действия иммерсионной жидкости для снижения эффекта рассеяния при регистрации ИК-спектра образца [9, 10].

При прохождении электромагнитного излучения через эмульсию должно существенно снижаться светопропускание за счет упругого рассеяния света на частицах (каплях), как и в случае других “мутных” сред (пористые или наполненные полимерные материалы, суспензии и др.) [7, 8, 10—15]. На этом принципе основан, например, метод нефелометрии [4]. Однако до сих пор для анализа морфологии эмульсий не использован метод оптической спектроскопии, развиваемый нами для анализа строения других мутных сред [8, 10—15].

Цель настоящей работы — возможность применения метода электронной спектроскопии для изучения морфологии эмульсий.

Эксперимент. Объектами исследования служили эмульсии двух типов: сливки (10 %), разбавленные дистиллированной водой до концентраций 0.0003, 0.001 и 0.03 %, и вазелиновое масло в изопропиловом спирте концентраций 7, 8, 9 и 10 %. Для получения однородной дисперсной системы использована мешалка WiseMix VM-10. Образцы готовили в одинаковых условиях (температура, время и скорость перемешивания) для всех используемых экспериментальных методов, чтобы условия проведения исследований и подготовки образцов не влияли на результат.

Основным методом исследования являлась электронная спектроскопия (УФ и видимый диапазон). Спектры эмульсий зарегистрированы на УФ-спектрометре Evolution Array (Thermo Scientific) в диапазоне 200—1200 нм с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 см. Метод основан на прохождении электромагнитного излучения через оптически “мутную” среду. Снижение пропускания происходит за счет характеристического поглощения и упругого рассеяния света. Размер рассеивающих капель в эмульсии и их распределение по размерам определяли путем выделения и анализа спектра рассеяния образца в соответствии с разработанной нами ранее спектроскопической методикой для других мутных сред [10—15]. Максимальный коэффициент рассеяния достигается на длине волны излучения, совпадающей со средним диаметром капель (дифракционное рассеяние $d = \lambda$) и отвечающей точке перегиба. При переходе в область геометрического рассеяния (рассеяния Ми, $d > \lambda$) или рэлеевского рассеяния ($d < \lambda$) коэффициент рассеяния существенно снижается. Поэтому по длине волны, соответствующей точке перегиба в УФ-спектре, можно найти средний диаметр капель [8, 10—15]. Для этого необходимо выполнить три операции: получить спектры исходной дисперсной среды (воды или изопропанола), имеющей минимальный эффект рассеяния; провести вычитание из спектра воды или изопропанола спектра эмульсии для оценки рассеяния от диспергированной фазы (молочный жир или вазелиновое масло); выполнить дифференцирование спектра вычитания для получения распределения частиц по размерам в соответствии с [8, 13, 15].

Интенсивность рассеянного света тем выше, чем значительнее разность показателей преломления между дисперсной фазой и дисперсионной средой (см. (1)). В нашем случае показатели преломления для дисперсной фазы (молочный жир) 1.4530 и дисперсионной среды (вода) 1.3330, для системы вазелиновое масло/изопропанол — 1.5030 и 1.3776 [16].

В качестве независимых методов исследования морфологии эмульсий использованы динамическое светорассеяние (ДСР) и оптическая микроскопия. Методом ДСР измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых эмульсиях проводили с использованием анализатора Zetasizer “Nano ZS” (Malvern) с He–Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173 °), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Математическую обработку полученной кросскорреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света $g_2(\tau)$ осуществляли с помощью программы Zetasizer Software, где решение полученного уравнения

зависимости $g_2(\tau)$ от коэффициента диффузии осуществлялось методом куммулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц (капель) R рассчитывались из коэффициентов диффузии D по формуле Стокса—Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta R, \quad (2)$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; η — вязкость среды. Время проведения эксперимента с помощью метода ДСР достаточно длительное, поэтому для осуществления анализа и получения достоверных данных необходимо выбирать концентрации с наиболее стабильными эмульсиями, т. е. после диспергирования системы образующиеся капли дисперсной фазы долгое время не должны соединяться в капли большего размера. Поэтому выбирались не слишком высокие концентрации, в которых эффект коалесценции наименьший.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *a* представлена микрофотография сливок с концентрацией 0.03 %. Видны капельки жира (сфероидные затемненные участки) различного размера. Результаты математической обработки данного микроснимка демонстрирует гистограмма на рис. 1, *б*. Средний размер капель молочного жира ~600 нм. Микрофотографии эмульсий сливок получены на микроскопе Neophot 30, эмульсий вазелинового масла/изопропанол — на оптическом микроскопе Nuphion-1000 (Bruker). Исследуемую эмульсию наносили на предметное стекло и сверху прижимали покровным стеклом, чтобы она не растекалась и имела тонкий слой. Гистограммы распределения рассеивающих капель по размерам на основе микроснимков строили с использованием программы ImagePro. На рис. 1, *в* представлена микрофотография эмульсии вазелинового масла/изопропанол, на рис. 1, *г* — распределение капель вазелинового масла по размерам в этой эмульсии. В данном случае средний размер капель масла ~300 нм несколько меньше по сравнению с разбавленными сливками.

Результаты анализа эмульсий методом электронной спектроскопии представлены на рис. 2. Видно, что наличие капель молочного жира в эмульсии ведет к существенному снижению светопропускания во всем исследуемом диапазоне длин волн. При этом чем выше концентрация молочного жира в эмульсии, тем сильнее эффект снижения светопропускания за счет рассеяния на каплях жира. Наибольшее снижение светопропускания наблюдается для тонкого слоя сливочного масла на кварцевом стекле. Резкое падение светопропускания при $\lambda \leq 250$ нм обусловлено характеристическим поглощением на электронных переходах самого вещества. Поэтому оценить вклад в снижение светопропускания от рассеяния на каплях жира в этой области затруднительно.

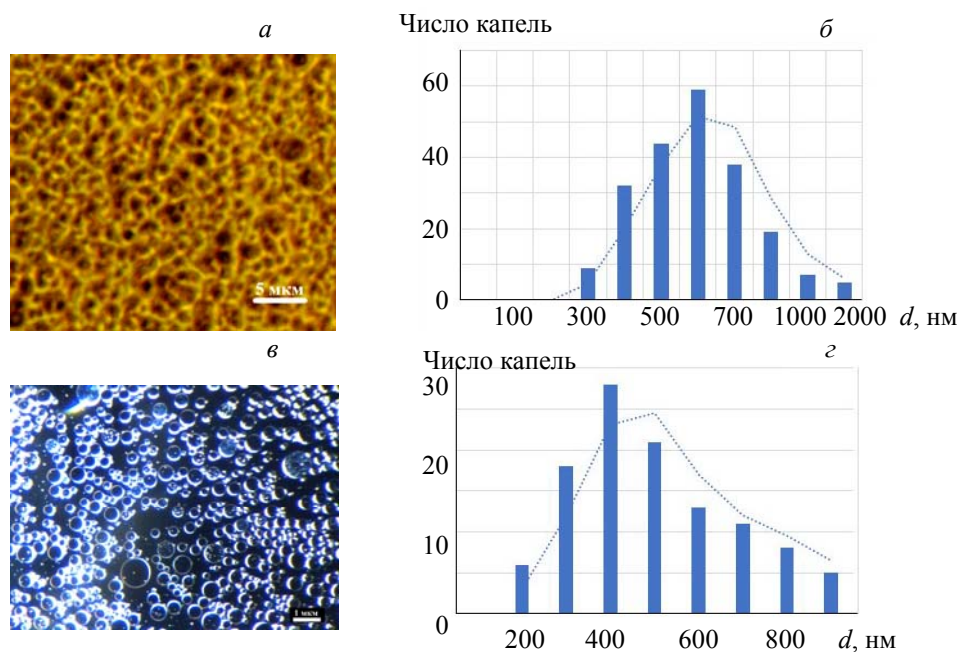


Рис. 1. Микрофотография разбавленных в воде сливок (0.03 %) (*a*); гистограмма распределения капель жира в разбавленных сливках (0.03 %) (*б*); время диспергирования 1 мин; микрофотография эмульсии вазелинового масла/изопропанол (7 %) (*в*); гистограмма распределения частиц масла в эмульсии (7 %) (*г*); время диспергирования 4 мин

На рис. 2, б представлено распределение капель жира по размерам в сливках на основе обработки электронных спектров рис. 2, а по методике [8, 13, 15]. Видно, что средний размер капель жира для эмульсии концентрации 0.03 % составляет ~600 нм, что совпадает с данными оптической микроскопии (рис. 1, б). Кроме того, с повышением концентрации жира в воде увеличивается размер капель жира, что свидетельствует о происходящем в сливках процессе агрегации капель жира друг с другом. Для низких концентраций эмульсии ≤ 0.01 % определить средний размер капель жира затруднительно из-за наложения характеристического поглощения.

В случае эмульсии вазелиновое масло/изопропанол (рис. 2, в) влияние характеристического поглощения на электронный спектр пропускания еще значительнее, чем для сливок. Анализировать влияние рассеяния на спектр в этом случае из-за существенного поглощения изопропанола можно лишь с $\lambda \geq 350$ нм. Для этой эмульсии с ростом концентрации вазелинового масла также снижается светопропускание за счет рассеяния света на каплях масла. Определить средний размер капель эмульсии можно только в образце с концентрацией масла 10 %, где он составляет ~870 нм (рис. 2, з). Для других образцов эмульсии с меньшей концентрацией масла (от 7 до 9 %) оценить средний размер капель не удалось. Однако и для этой эмульсии с ростом концентрации масла в спирте наблюдаются агрегация капель масла и увеличение их среднего размера (рис. 2, з).

Для контроля полученных данных о средних размерах капель в эмульсиях использован также метод ДСР. На рис. 3, а представлено распределение рассеивающих капель молочного жира по размерам для сливок. Видно, что с ростом концентрации размер капель молочного жира увеличивается. Сравнивая результаты трех независимых методов (рис. 1, б, 2, б и 3, а), можно наблюдать неплохое количественное соответствие в определении среднего размера рассеивающих капель в данной эмульсии. Все три метода демонстрируют четкую тенденцию к агрегации капель с ростом их концентрации в эмульсии.

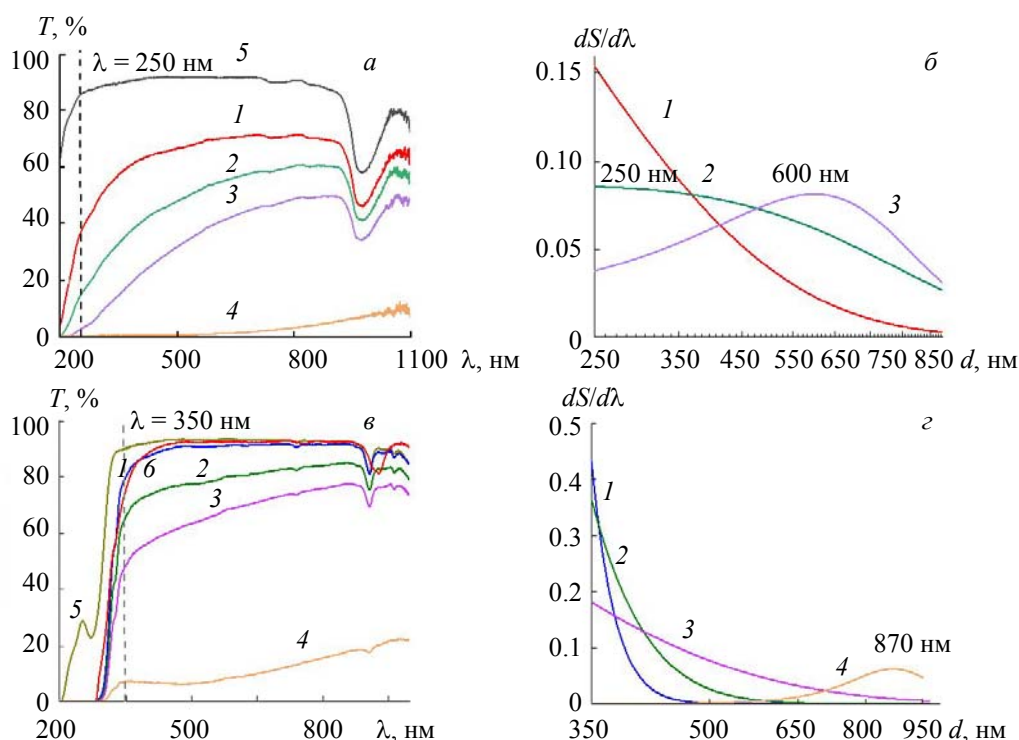


Рис. 2. Электронные спектры ($\lambda = 250$ нм) эмульсии сливки/вода с концентрацией сливок 0.0003 (1), 0.001 (2) и 0.03 % (3), сливочного масла (4), воды дистиллированной (5) (а) и распределение капель молочного жира по размерам (б), время диспергирования эмульсий 1 мин; электронные спектры ($\lambda = 350$ нм) эмульсии вазелиновое масло/изопропанол: с концентрацией масла 7 (1), 8 (2), 9 (3) и 10 % (4), изопропилового спирта (5), вазелинового масла (б) (в) и распределение капель масла по размерам (з), время диспергирования 4 мин

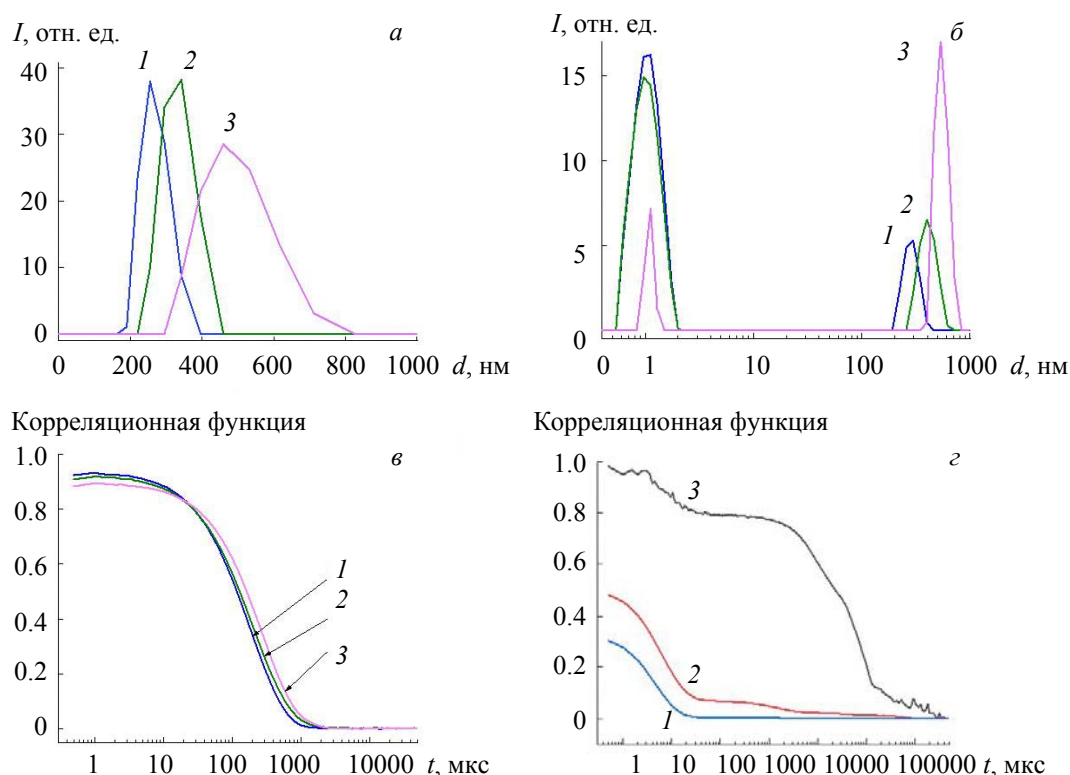


Рис. 3. Распределение по размерам: *a* — капель молочного жира в сливках концентраций 0.0003 (1), 0.001 (2) и 0.03 % (3); *б* — капель вазелинового масла в изопропанол с концентрациями масла 7 (1), 8 (2) и 9 % (3); время диспергирования эмульсии 1 (*a*) и 4 мин (*б*); *в* и *г* — соответствующие корреляционные функции

При использовании метода ДСР для эмульсии вазелинового масла/изопропанол (рис. 3, б) наблюдаются два типа рассеивающих капель масла размерами ~1 и 200—600 нм. При этом с ростом концентрации вазелинового масла в эмульсии средний размер крупных капель увеличивается, количество мелких капель уменьшается, но возрастает число капель большего размера, что свидетельствует о процессе коалесценции при повышении концентрации дисперсной фазы в эмульсии. Однако эмульсия с концентрацией 10 % крайне нестабильна и существует ~1.5—2.0 мин, затем расслаивается на две несмешивающиеся жидкости. Из корреляционных функций (рис. 3, в) видно, что скорости затухания всех трех эмульсий одинаковы. Распределения частиц по размерам, полученные из анализа этих функций, показаны на рис. 3, а. На рис. 3, г отчетливо наблюдаются три скорости затухания. Высокие скорости затухания могут быть связаны непосредственно с коалесценцией капель масла. Для каждой концентрации эмульсии вазелинового масла/изопропанол имеет место бимодальное распределение с пиком основной моды ~1 нм и пиками второй моды ~200 (кривая 1), 300 (2) и 800 нм (3). При использовании метода ДСР этого времени явно недостаточно, от запуска программы до начала регистрации данных проходит 10 мин. Наоборот, с помощью метода электронной спектроскопии можно записать спектр за несколько секунд (~5 с). Таким образом, преимуществом электронной спектроскопии по сравнению с методом ДСР является высокая скорость получения данных, что особенно важно при исследовании морфологии эмульсий с коротким временем стабильности.

Заключение. Предложен метод электронной спектроскопии (в УФ и видимом диапазонах) для характеристики морфологии эмульсий. На примере двух эмульсий (молочного жира в воде и вазелинового масла в изопропиловом спирте различных концентраций) с помощью этого метода получено распределение рассеивающих капель по размерам. Привлечение других независимых методов (оптической микроскопии и динамического светорассеяния) для характеристики среднего размера рассеивающих капель в этих эмульсиях показало неплохое количественное согласие. Метод электронной

спектроскопии является наиболее эффективным при изучении морфологии эмульсий в диапазоне 200—1100 нм.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

- [1] **А. А. Абрамзон.** Поверхностно-активные вещества: свойства и применение, Химия, Ленинград (1981)
- [2] **Ph. Sherman.** Emulsion Science, Academic Press, London—New York (1968)
- [3] **T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves.** *J. Phys.: Condens. Matter*, **18** (2006) 635—666
- [4] **J. P. Kratochvil.** *Analyt. Chem.*, **38**, N 2 (1966) 517—526
- [5] **В. Е. Эскин.** Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул, Наука, Ленинград (1986)
- [6] **D. Clause, F. Gomez, C. Dalmazzone, C. Noik.** *J. Coll. Interface Sci.*, **287**, N 2 (2005) 694—703
- [7] **К. С. Шифрин.** Рассеяние света в мутной среде, гос. изд., Москва—Ленинград (1951)
- [8] **S. D. Khizhnyak, M. N. Malanin, K.-J. Eichhorn, P. M. Pakhomov.** *Polym. Sci.*, **50B**, N 5-6 (2008) 158—164
- [9] **J. Dechant.** *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademie Verlag, Berlin (1972)
- [10] **P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, S. Yu. Zharov, K.-J. Eichhorn.** *Fibre Chem.*, **40**, N 3 (2008) 253—265
- [11] **P. M. Pakhomov, E. V. Kruglova, S. D. Khizhnyak.** *Polym. Sci.*, **42B**, N 5-6 (2000) 169—174
- [12] **P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, E. V. Kruglova, S. D. Khizhnyak.** *Polym. Sci.*, **43B**, N 3-4 (2001) 120—123
- [13] **П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк.** *Высокомолекулярное соединение*, **47B**, N 6 (2005) 1066—1072
- [14] **V. E. Sitnikova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov.** *J. Appl. Chem.*, **87**, N 6 (2014) 810—817
- [15] **П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, В. Е. Ситникова.** *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 5 (2017) 780—785
[**P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, V. E. Sitnikova.** *J. Appl. Spectr.*, **84**, N 5 (2017) 837—842]
- [16] **К. П. Мищенко, А. А. Равдель.** Краткий справочник физико-химических величин, Химия, Ленинград (1974)