

УДК 541.182.02

## КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЖЕЛАТИНЫ С ЛЕЦИТИНОМ: РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т.А. Дякина\*, С.Р. Деркач\*, С.М. Левачев

*(кафедра коллоидной химии, e-mail: levachev@colloid.chem.msu.ru)*

**Исследованы реологические свойства концентрированных (содержание дисперсной фазы  $j = 0.64$  ÷  $0.80\%$ ) эмульсий гептана в воде. Водная фаза содержит биополимер (желатину) и природный фосфолипид лецитин. Методом ротационной вискозиметрии показано, что концентрированные эмульсии в условиях деформации сдвига проявляют свойства вязкопластичного тела. Реологическое поведение эмульсий в нелинейной области описывается моделями Гершеля–Балкли и Кэссона. Введение фосфолипида в систему, сопровождающееся его ассоциацией с желатиной, приводит к понижению предела текучести и возрастанию пластической вязкости по сравнению с концентрированными эмульсиями желатины. Значения реологических параметров монотонно изменяются с увеличением концентрации лецитина. Проведена количественная оценка прочности индивидуального контакта между каплями, покрытыми межфазными адсорбционными слоями ассоциатов желатины с фосфолипидом.**

Эмульсии, стабилизированные биополимерами и их смесями с другими поверхностно-активными веществами (ПАВ), широко используются в технологических процессах – фармации капсулирования, биотехнологии, при разработке искусственных пищевых форм и т.д. Многокомпонентные и многофазные эмульсионные системы являются интересным объектом для реологических исследований, поскольку в зависимости от состава и времени жизни могут проявлять разнообразные реологические свойства. Реологическое поведение эмульсий важно также при рассмотрении технологических аспектов их получения.

Очень разбавленные эмульсии ведут себя как ньютоновские жидкости. В концентрированных системах капли, стабилизированные межфазными адсорбционными слоями, флокулируют при взаимодействии, образуя трехмерную сетку [1, 2], что обуславливает сложное реологическое поведение концентрированных эмульсий [3, 4]. При течении проявляются аномально-вязкие свойства с наибольшей постоянной вязкостью при скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  порядка  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и ниже. Известные реологические модели Оствальда-де-Вилля, Кросса, Карро используются для определения вида кривой течения [5, 6].

Во многих экспериментальных исследованиях [7–9] показано, что эмульсии, содержащие свыше 40% ( $10^9$ – $10^{10}$  частиц/дм<sup>3</sup> и более) дисперсной фазы, характеризуются упругостью при низких напряжениях сдвига и обладают пределом текучести. Реологическое поведение зависит от условий получения эмульсии, концентрации дисперсной фазы, концентрации и типа эмульгатора [3, 4, 10–13], межфазного натяжения [9], среднего размера частиц и распределения частиц по размерам [14, 15].

Результаты систематических исследований реологических свойств эмульсий на основе биополимера желатины обобщены в обзоре Измайловой с сотр. [13]. При концентрации желатины в объеме водной фазы меньше критической концентрации гелеобразования получение эмульсий типа масло в воде (м/в) сопровождается фазовым переходом – формированием коагуляционных, тиксотропнообратимых структур. Концентрированные эмульсии в условиях деформации сдвига проявляют вязко-упругие свойства. Реологические характеристики зависят от времени жизни эмульсии, рН водной фазы, температуры и концентрации стабилизатора.

Наиболее ярко желатина проявляет эмульгирующие и стабилизирующие свойства в многокомпо-

---

\*Мурманский технический университет (кафедра химии).

нентных системах в присутствии низкомолекулярных ПАВ, что обусловлено физической модификацией макромолекул при взаимодействии с ПАВ [16]. Для создания эмульсий функционального назначения часто используется лецитин [17], являющийся природным фосфолипидом. Эмульсии, стабилизированные лецитином, проявляют псевдопластические свойства при течении, их вязкость в общем случае возрастает с увеличением концентрации лецитина [18].

Настоящая работа посвящена исследованию реологических свойств концентрированных эмульсий типа м/в, стабилизированных ассоциатами желатины с лецитином, которые образуются в объеме водной фазы, рассмотрено также влияние концентрации лецитина.

### Объекты и методы исследования

Прямые эмульсии (м/в) при объемном соотношении масляной и водной фазы 2:3 получали в смесителе эмульсий и суспензий СЭС-1 при комнатной температуре, время диспергирования составляет 5 мин при скорости перемешивания 11000 об/мин. В качестве масляной фазы использовали гептан.

Водный раствор желатины  $C_{ж} = 0,1\%$  готовили по стандартной методике с предварительным набуханием при комнатной температуре и последующем растворении при перемешивании ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ). Ассоциаты желатины с лецитином получали путем введения лецитина в водную фазу. Для этого соответствующий объем раствора лецитина ( $C_{л} = 10\%$ ) в гептане и этаноле (соотношение массовых долей гептана и этанола 1:5) вводили в водный раствор желатины при  $40\text{--}45^{\circ}\text{C}$  (рН водной фазы 5,05–5,48). Образование белок-липидных ассоциатов исследовано в работе [19].

Использовали костно-щелочную желатину производства Казанского завода (среднемассовая молекулярная масса  $1,25 \cdot 10^5$ , изоэлектрическая точка 4,9); лецитин (рис. 1) производства Московского завода биологически-активных пищевых добавок (массовая доля фосфолипидного комплекса 97%, молекулярная растворимость в воде порядка  $10^{-10}$  моль/л). Концентрацию лецитина ( $C_{л}$ ) варьировали в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}\%$ , что соответствует области формирования везикул [20].

Концентрированные эмульсии с содержанием дисперсной фазы  $\phi = 0,64\text{--}0,80\%$  получали в процессе седиментации (1 сут) первоначальной эмульсии с  $\phi_0 = 40\%$ . Концентрированные эмульсии

устойчивы к коалесценции в течение всего периода наблюдений (1 мес).

Реологические параметры концентрированных эмульсий ( $\phi = 0,64\text{--}0,80\%$ ) измеряли в условиях сдвиговой деформации с использованием ротационного вискозиметра с системой коаксиальных цилиндров (радиус наружного цилиндра  $R_n = 24,0$  мм; отношение радиусов наружного и внутреннего цилиндров  $R_n/R_v = 1,37$ ). Измерения эффективной вязкости проводили в диапазоне скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  от  $4,46 \cdot 10^{-2}$  до  $91,3 \text{ c}^{-1}$ . Перед измерением эмульсию помещали в термостатируемую измерительную ячейку (зазор между цилиндрами) и выдерживали еще в течение 1 сут при температуре  $21^{\circ}\text{C}$ .

Для определения дисперсности проводили микросъемку концентрированных эмульсий, нанесенных на предметное стекло. После подсчета количества капель на снимке и определения их суммарной площади (без учета толщин эмульсионных пленок) определяли с учетом масштаба микросъемки среднюю площадь и средний эквивалентный радиус  $r$  капель.

### Результаты и их обсуждение

Эмульсии гептана, стабилизированные ассоциатами желатины с лецитином (объемная доля дисперсной фазы  $\phi_0 = 40\%$ ) седиментационно неустойчивы, седиментация сопровождается образованием более концентрированных эмульсий. По мере всплывания капель гептана увеличивается плотность их упаковки, которая определяется величиной объемной доли заполнения  $\phi = V_r/V_g$ , где  $V_r, V_g$  – объем дисперсной фазы и эмульсии соответственно. Седиментация проходит с достаточно высокой скоростью, так как размеры капель относительно велики ( $r = 7,7\text{--}10,5$  мкм, табл. 1), а разность плотностей жидких фаз ( $\Delta d$ ) составляет  $0,314 \text{ г/см}^3$ .

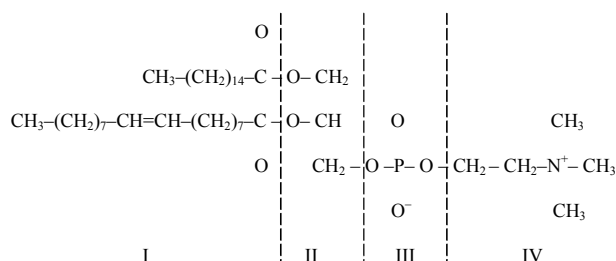


Рис. 1. Структурная формула лецитина (1-пальмитоил-2-олеил-глицеро-3-фосфатидилхолин): I – углеводородные радикалы; II – остаток глицерина; III – фосфатная группа; IV – холин

Т а б л и ц а 1

Средний размер частиц  $r$  и скорость седиментации  $U$  в эмульсиях гептана, стабилизированных желатиной ( $C_{\text{ж}} = 0,1\%$ ) с лецитином

$C_{\text{л}} \cdot 10^3, \%$	$r \cdot 10^6, \text{м}$	$U \cdot 10^5, \text{м/с}$	
		по Стоксу	эксперимент
0	9,6	6,2	4,8
1	10,5	7,5	3,8
2	8,1	4,5	1,5
5	9,3	5,9	$5,6 \cdot 10^{-1}$
10	7,7	4,0	$3,2 \cdot 10^{-1}$

В табл. 1 приведены значения скорости  $U$  седиментации, рассчитанные по уравнению Стокса и по экспериментальным данным при всплывании капель гептана на высоту 5 см в исследованных эмульсиях. Скорость седиментации капель в эмульсиях в несколько раз меньше значений, рассчитанных по закону Стокса. В общем случае степень отклонения от закона Стокса зависит от объемной доли капель, распределения капель по размерам и вязкости дисперсионной среды (в случае неньютоновской вязкости). Затрудненная седиментация в эмульсиях, стабилизированных биополимерами, может быть связана и со спецификой строения межфазных адсорбционных слоев на поверхности капель [13].

Максимальные и постоянные значения  $\phi$  устанавливаются в течение 1 сут (рис. 2), причем наибольшие значения объемной доли заполнения при наименьшей скорости седиментации наблюдаются при высоких концентрациях фосфолипида  $C_{\text{л}} = 0,01\%$ . Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях, содержащих лецитин, составляет от 77 до 80% (предельная упаковка однородных сферических капель достигается при 74% дисперсной фазы), в таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, разделенных тонкими пленками.

Далее были исследованы реологические свойства полученных при седиментации концентрированных эмульсий. На рис. 3, 4 представлены кривые течения для эмульсий, стабилизированных желатиной и ассоциатами желатины с лецитином, при разных

соотношениях компонентов. Для всех исследованных систем эффективная вязкость возрастает при уменьшении скорости сдвига в исследуемом диапазоне скоростей сдвига. Наиболее ярко это проявляется для эмульсий, стабилизированных желатиной без добавок лецитина, увеличение концентрации фосфолипида в системе приводит к снижению эффективной вязкости. Так, при достижении  $C_{\text{л}} = 0,01\%$  вязкость, измеренная в области низких скоростей сдвига при  $\dot{\gamma} = 4,46 \cdot 10^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , уменьшается более чем в два раза по сравнению с эмульсией без лецитина.

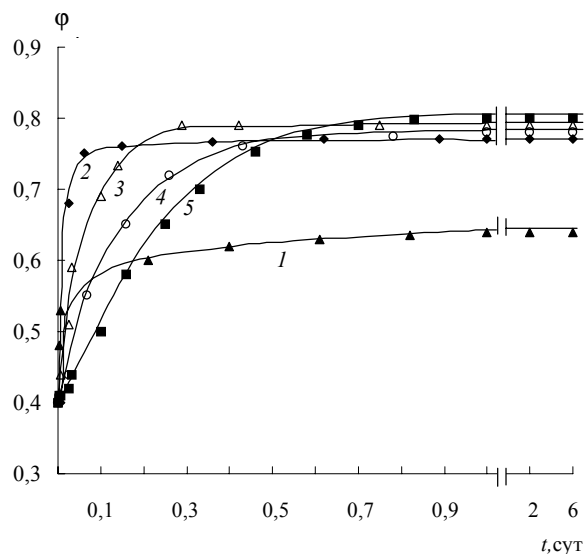


Рис. 2. Изменение объемной доли заполнения  $\phi$  во времени в концентрированных эмульсиях гептана в воде, стабилизированных ассоциатами желатины ( $C_{\text{ж}} = 0,1\%$ ) с лецитином при  $C_{\text{л}}, \%$ : 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,002; 4 – 0,005; 5 – 0,01;  $T = 21^\circ\text{C}$

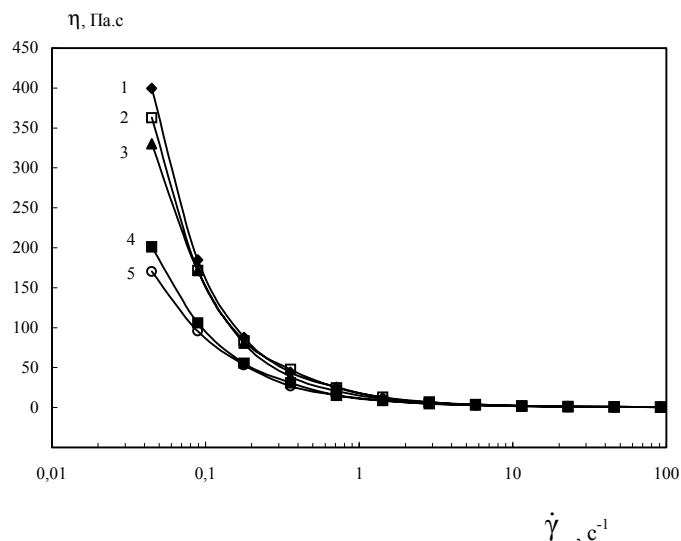


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для концентрированных эмульсий гептана в водном растворе желатины ( $C_{\text{ж}} = 0,1\%$ ) с лецитином при  $C_{\text{л}}, \%$ : 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,002; 4 – 0,005; 5 – 0,01;  $T = 21^\circ\text{C}$

Полученные кривые течения в нелинейной области можно аппроксимировать реологической моделью Балкли–Гершеля [21], описывающей течение вязко-пластичных материалов

$$\tau = \tau'_k + K \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где  $\tau'_k$  – предел текучести по Балкли–Гершелю (Па);  $K$  – коэффициент консистенции;  $n$  – индекс течения. При  $\tau < \tau'_k$  эмульсии проявляют свойства упругого твердого тела, деформации в этой области полностью обратимы, при  $\tau > \tau'_k$  наступает пластическое течение. Предел текучести, соответствующий началу ее пластического течения, рассматривается как количественная характеристика прочности контактов в структуре эмульсий. Кривые течения, рассчитанные по уравнению Балкли–Гершеля, приведены на рис. 4.

Реологическое поведение исследованных систем в более узком диапазоне низких скоростей сдвига ( $\dot{\gamma}$  варьировали от  $4,46 \cdot 10^{-2}$  до  $11,4 \text{ с}^{-1}$ ) можно также с достаточной точностью аппроксимировать моделью Кэссона [21], которая описывает пластическое течение флокулированных дисперсий

$$\tau^{1/2} = (\tau''_k)^{1/2} + (\eta_p \cdot \dot{\gamma})^{1/2},$$

где  $\tau''_k$  – предел текучести по Кэссону (Па);  $\eta_p$  – пластическая вязкость по Кэссону (Па·с).

В табл. 2 представлены реологические параметры, рассчитанные по моделям Балкли–Гершеля и Кэссона в зависимости от концентрации лецитина. Значения пределов текучести  $\tau'_k$  и  $\tau''_k$ , характеризую-

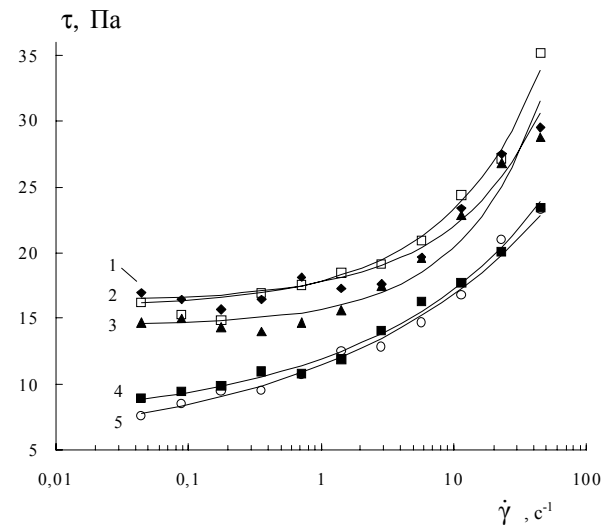


Рис. 4. Кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$  концентрированных эмульсий гептана при  $T = 21^\circ\text{C}$ . Водная фаза содержит желатину ( $C_{ж} = 0,1\%$ ) и лецитин  $C_{л}, \%$ : 1 – 0, 2 – 0,001, 3 – 0,002, 4 – 0,005, 5 – 0,01 (сплошные линии – модель Гершеля–Балкли; точки – экспериментальные данные)

ющие прочностные свойства структурированных эмульсий, различаются не более чем на 6–18%. Исключением является система с высоким содержанием лецитина ( $C_{л} = 0,01\%$ ), для которой различие составляет ~30%. Обе использованные модели с достаточной точностью описывают реологическое поведение эмульсий. Однако коэффициенты корреляции между экспериментальными значениями  $\tau$  и величинами, рассчитанными с использованием реологических моделей выше в случае уравнения Бал-

Таблица 2

Реологические параметры концентрированных эмульсий гептана, стабилизированных желатиной ( $C_{ж} = 0.1\%$ ) с лецитином при  $21^\circ\text{C}$ , рассчитанные по уравнениям Балкли–Гершеля и Кэссона

$C_{л} \cdot 10^3, \%$	$\tau'_k, \text{Па}$	$n$	$\tau''_k, \text{Па}$	$\eta_p, \text{Па}\cdot\text{с}$
0	17,8	0,60	15,7	$5,0 \cdot 10^{-2}$
1	15,9	0,58	15,0	$9,7 \cdot 10^{-2}$
2	14,5	0,69	13,4	$1,0 \cdot 10^{-1}$
5	7,2	0,33	8,8	$1,5 \cdot 10^{-1}$
10	5,0	0,27	7,1	$1,6 \cdot 10^{-1}$

кли–Гершеля с индексом течения  $n$  от 0,27 до 0,69. Анализ приведенных в табл. 2 данных показывает, что введение фосфолипида в систему, сопровождающееся ассоциацией с желатиной, приводит к понижению пределов текучести. Например, при увеличении концентрации лецитина от 0 до 0,01% значение  $\tau'_k$  уменьшается от 17,8 до 5,0 Па. С увеличением соотношения желатина/лецитин в исследуемом диапазоне концентраций пластическая вязкость  $\eta_p$  монотонно возрастает от  $4,9 \cdot 10^{-2}$  до  $1,6 \cdot 10^{-1}$  Па·с соответственно.

Полученные результаты, описывающие аномально-вязкое поведение при течении, объясняются наличием трехмерных пространственных структур, формирующихся при флокуляции капель в процессе потери агрегативной устойчивости эмульсий разного состава. Единой теории, объясняющей неньютоновское течение концентрированных эмульсий, пока не существует. В большинстве случаев объяснения основаны на описании процессов флокуляции–дефлокуляции, которые регулируют рост или разрушение агрегатов (образование или разрушение контактов) при изменении скорости сдвига [7, 10]. Во многих экспериментальных исследованиях рассматривается вклад деформации желатиновых межфазных слоев [22], толщины эмульсионной пленки [23], изменений в распределении размеров капель и микроагрегатов [12] в реологическое поведение эмульсий.

Решающим фактором, влияющим на реологию структурированных эмульсий, является прочность и природа коллективных межчастичных взаимодействий. В случае использования высокомолекулярных стабилизаторов определяющую роль играют межфазные адсорбционные слои макромолекул (структурно-механический барьер). Межфазный адсорбционный слой желатины на границе масло/водный раствор ( $C_{ж} = 0,1\%$ ) представляет собой концентрированный (~20%) гель толщиной 20–50 нм [22, 24] с неоднородным распределением плотностей по мере удаления от границы раздела [8]. Поскольку такие адсорбционные слои содержат много воды и имеют диффузионное строение, сложная константа Гамакера  $A^*$  составляет  $5 \cdot 10^{-21}$  Дж. Значения  $\zeta$ -потенциалов внешней стороны межфазных слоев равны 20–30 мВ [13]. Ответственность за реологию эмульсий таких гелеобразных слоев желатины, самоорганизующихся на поверхности капель, рассмотрена в работах [1, 13, 25].

При исследовании адсорбционных слоев белок-лецитиновых ассоциатов в работе [26] показано, что

добавки лецитина, взаимодействующего с белком на межфазной границе, приводят к лиофилизации межфазной поверхности: межфазное натяжение на границе вода–бензол снижается до значений  $<1$  мН/м. Адсорбционные слои теряют прочность и проявляют свойства ньютоновских жидкостей. Лيوфилизация межфазного слоя и низкая поверхностная вязкость определяют и структуру концентрированных эмульсий. Капли масла, покрытые такими слоями, при седиментации перемещаются на малых расстояниях друг от друга, что приводит к их максимальной упаковке  $\phi = 0,80$  при  $C_{л} = 10^{-2}\%$  (рис. 2).

На основании представлений, изложенных в [27], реологические параметры структурированных эмульсий зависят от объемной доли заполнения  $\phi$ , среднего размера частиц и от прочности индивидуального контакта  $\tau_{инд}$  между частицами, что определяется числом и прочностью микроконтактов между адсорбционными слоями на поверхности частиц:

$$\tau_{инд} = \tau_c / \chi, \quad \chi = 1/4r^2b^2,$$

где  $\tau_{инд}$  – прочность индивидуального контакта,  $\tau_c$  – механическая прочность материала,  $\chi$  – число контактов на единицу площади,  $r$  – радиус частицы,  $b$  – структурный параметр, зависящий от плотности упаковки, т.е. от объемной доли заполнения.

При допущении, что предел текучести, рассчитанный с использованием реологических моделей, характеризует механическую прочность структурированных эмульсий ( $\tau_k = \tau_c$ ), т.е. способность материала сопротивляться разрушению под действием

Т а б л и ц а 3

**Число контактов  $\chi$  на единицу площади и прочность  $\tau_{инд}$  индивидуального контакта капель в концентрированных эмульсиях гептана в водном растворе желатины ( $C_{ж} = 0,1\%$ ) с лецитином при 21°C**

$C_{л} \cdot 10^3, \%$	$\chi \cdot 10^9, \text{ конт/м}^2$	$\tau_{инд} \cdot 10^9, \text{ Н}$
0	2,7	6,6
1	2,3	7,0
2	3,8	3,8
5	2,9	2,5
10	4,2	1,2

внешних напряжений при сдвиге, можно количественно оценить прочность индивидуального контакта между каплями. Рассчитанные значения  $\tau_{\text{инд}}$  приведены в табл. 3. С увеличением содержания лецитина число контактов на единицу площади увеличивается в связи с возрастанием плотности упаковки  $\phi$  (рис. 2), а прочность индивидуального контакта уменьшается. По-видимому, это обусловлено лиофилизацией межфазной поверхности и изменением свойств адсорбционных слоев желатины при ее модификации фосфолипидом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izmailova V.N., Yampolskaya G.P.* // Colloid and Surfaces. A. 1998. **142**. P. 125.
2. *Dickinson E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. **93**. № 13. P. 2297.
3. *Barnes H.A.* // Colloids Surf. A. 1994. **91**. P. 89.
4. *Tadros T.F.* // First World Congress on Emulsion. 1993. **4**. P. 237.
5. *Pal R.* // J. Rheology. 1997. **41**. № 1. P. 141.
6. *Pal R., Rhodes E.* // J. Rheology. 1994. **33**. №5. P. 1021.
7. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана. Л., 1972.
8. *Измайлова В.Н., Ямольская Г.П., Туловская З.Д.* // Коллоид. ж. 1998. **60**. № 5. С. 598
9. *Princen H.M., Kiss A.D.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. **128**. № 3. P. 176.
10. *Princen H.M.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. **105**. P. 150.
11. *Jager-Lezer N., Tranchant J-F., Alard V., Vu C., Tchoreloff P.C., Grossiord J-L.* // Rheol. Acta. 1998. **37**. P. 129.
12. *Bower C., Gallegos C., Mackley M.R., Madiedo J.M.* // Rheol. Acta. 1999. **38**. P. 145.
13. *Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Левачев С.М.* // Ж. научной и прикладной фотографии. 2002. **47**. № 6. С. 45.
14. *Pal R.* // AIChE J. 1996. **42**. P. 3181.
15. *Otsubo Y., Prud'homme R.K.* // Rheol. Acta. 1995. **33**. P. 29.
16. *Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Левачев С.М. и др.* // Ж. научной и прикладной фотографии. 2000. **45**. № 5. С. 6.
17. *Krog N.J.* // Food Emulsions / Ed. S.E. Friberg, K. Larsson. 1997. P. 112.
18. *Zhang F., Proctor A.* // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1997. **74**. P. 869.
19. *Левачев С.М., Измайлова В.Н.* // Коллоид. ж. 1994. **56**. № 2. С. 193.
20. *Щитунев Ю.А.* // Усп. хим. 1997. **66**. № 4. С. 328.
21. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М., 1977.
22. *Howe A.M., Clarke A.* // Langmuir. 1997. **13**. P. 2617.
23. *Pal R.* // Appl. Mech. Eng. 1999. **4**. P. 363.
24. *Измайлова В.Н., Деркач С.Р., С.М. Левачев и др.* // Коллоид. ж. 2000. **62**. № 6. С. 725.
25. *Matsumura Y., Kang I., Sakamoto H., Motoki M., Mori T.* // Food Hydrocolloids. 1993. **7**. P. 227.
26. *Izmailova V.N., Yampolskaya G.P.* // Proteins at liquid interfaces. 1998. P. 103.
27. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М., 1992.
28. *Lechtenfeld M., Borchard W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. **1**. P. 3129.

Поступила в редакцию 02.09.03

## CONCENTRATED GELATIN/LECITHIN EMULSIONS: RHEOLOGICAL PROPERTIES

T.A. Dyakina, S.R. Derkatch, S.M. Levachev

(Division of Colloid Chemistry)

**Rheological properties of the concentrated heptane-in-water emulsions (content of dispersed phase  $j = 0.64 \div 0.80\%$ ) have been investigated. The aqueous phase contains biopolymer (gelatin) and natural phospholipid lecithin. Using the method of rotational (with controlled shear rate) viscosimetry it has been shown that the concentrated emulsions reveal the properties of visco-plastic material under shear deformation. The rheological behavior of emulsions within the non-linear viscous range is concerned with Hershel-Bulkley model and Casson model. Addition of phospholipid in the system being accompanied by its association with gelatin leads to the decrease of yield stress and the increase of plastic viscosity in comparison with the concentrated emulsions of gelatin. Values of the rheological parameters change droningly under the increase of lecithin concentration. Quantitative assessment of the individual contact strength between the drops covered with the adsorption layers of gelatin-phospholipid complexes has been carried out.**