

Основные критерии выбора эмульгаторов

Guido Bregaglio
для **SOCRI Centro Tecnico®**

Молекула эмульгатора состоит из гидрофильной и липофильной части; из-за этой амбивалентности в среде, состоящей из воды и масла, эмульгатор пытается найти компромисс между своими тенденциями, располагаясь на границе между водой и маслом, причем гидрофильная часть ориентирована к воде, а липофильная часть к маслу. Таким образом, капля масла окружена множеством молекул, внешняя часть которых растворима в воде, поэтому само масло становится более совместимым с водой. Система эмульгаторов, способная стабилизировать эмульсию определенного масла, не обязательно также стабилизирует другие масляные компоненты жировой фазы эмульсии. Различные маслянистые вещества требуют различных эмульсий или эмульсионных систем. Первая попытка предсказать, какая эмульсионная система потребуется для эмульгирования данного жирового вещества, была предпринята с введением числа HLB (гидрофильно-липофильный баланс).

Число HLB представляет собой ориентировочную меру гидрофильно-липофильного баланса эмульгатора и позволяет сделать прогноз относительно того, имеет ли молекула в целом гидрофильный или липофильный характер. Шкала значений от 0 до 20 включительно может быть разделена на следующие группы ПАВ.

HLB < 9	ПАВ с липофильным характером
9 < HLB < 11	ПАВ с промежуточным характером
HLB > 11	Поверхностно-активное вещество с гидрофильным характером

Если эмульгатор с определенным значением HLB стабилизирует эмульсию с определенным типом масла, то другой эмульгатор с таким же числом HLB обычно оказывает такой же эмульгирующий эффект. Поэтому для каждого типа масла требуется система эмульгатора с определенным числом HLB, это значение представляет собой требуемый HLB масляной фазы. Баланс между липофильными и гидрофильными свойствами поверхностно-активного вещества также влияет на его растворимость или диспергирование в воде.

HLB = 1 - 4	Дисперсия отсутствует
HLB = 3 - 6	Дисперсия слабая
HLB = 6 - 8	Нестабильная молочная дисперсия
HLB = 8 - 10	Стабильная молочная дисперсия
HLB = 10 - 13	Прозрачная опалесцирующая дисперсия
HLB > 13	Прозрачный раствор

Свойства и, следовательно, использование поверхностно-активного вещества можно классифицировать с помощью числа HLB.

HLB = 4 – 6	Эмульгатор типа вода-в-масле
HLB = 8 – 13	Смачивающий агент
HLB = 8 – 18	Эмульгатор типа масло-в-воде
HLB = 13 – 15	ПАВ
HLB = 10 – 18	Солюбилизирующий агент

Солюбилизаторы — поверхностно-активные вещества с определенным гидрофильным характером, способные переносить в водные растворы вещества, в норме малорастворимые или нерастворимые. Явление солюбилизации отличается от растворения тем, что в первом случае растворяемый компонент диспергируется внутри солюбилизирующей мицеллы ПАВ, тогда как в случае истинного раствора растворенное вещество молекулярно диспергировано в растворителе.

Расчет HLB

Для большинства неионогенных эмульгаторов значение HLB можно рассчитать на основе их теоретического состава или, точнее, на основе аналитических данных. Теоретический состав может привести только к приблизительным значениям HLB, поскольку химическая классификация часто является лишь приближением фактического состава. Данные, полученные в результате анализа поверхностно-активного вещества, обычно являются наилучшей основой для определения HLB. Если этиленоксид является единственным компонентом гидрофильной части эмульгатора, то HLB можно рассчитать по следующей формуле:

$$HLB = E/5$$

Где **E** = процент этиленоксида

Для эмульгаторов на основе сложных эфиров, жирных кислот и полиолов формула следующая:

$$HLB = 20 (1 - S/A)$$

Где **S** = значение омыления и **A** = кислотное число жирных кислот

Например, для Полисорбата 20: $HLB = 20 (1 - 45,5/276) = 16,7$.

При формулировании двух или более эмульгаторов можно легко рассчитать значение смеси **HLB**. Например, для смеси, 70 % Полисорбата 80 (**HLB** = 15,0) и 30 % Сорбитанолеата (**HLB** = 4,3), значение **HLB** получается следующим образом:

$$\text{Полисорбат 80} - 70\% \times 15,0 = 10,5$$

$$\text{Сорбитанолеата} - 30\% \times 4,3 = 1,3$$

$$HLB \text{ смеси} = 11,8$$

В следующей таблице некоторые из наиболее репрезентативных эмульгаторов перечислены в порядке увеличения **HLB**:

SOCRI Ingredients	INCI name	HLB
	Glycol Distearate	1
	Sorbitan Trioleate	1.8
	Propylene Glycol Isostearate	2.5
	Glycol Stearate	2.9
	Sorbitan Sesquioleate	3.7
	Glyceryl Stearate	3.8
	Lecithin	4
	Sorbitan Oleate	4.3
	Sorbitan Monostearate	4.7
	Sorbitan Stearate	4.7
	Sorbitan Isostearate	4.7
	Steareth-2	4.9
	Oleth-2	4.9
	Glyceryl Laurate	5.2
	Ceteth-2	5.3
	PEG-30 Dipolyhydroxystearate	5.5
	Glyceryl Stearate SE	5.8
SESAMULS® WO	Polyglyceryl-6 Pentaoleate, Sesame Oil, Malic Acid	6
OLEAMULS® WO	Polyglyceryl-6 Pentaoleate	6
	Sorbitan Stearate (and) Sucrose Cocoate	6
	PEG-4 Dilaurate	6
	Methyl Glucose Sesquistearate	6.6
	Lecithin	variable
	PEG-8 Dioleate	8
	Sorbitan Laurate	8.6
	PEG-40 Sorbitan Peroleate	9
	Laureth-4	9.7
	PEG-7 Glyceryl Cocoate	10
	PEG-20 Almond Glycerides	10
	PEG-25 Hydrogenated Castor Oil	10.8
	Stearamide MEA	11
	Glyceryl Stearate + PEG-100 Stearate	11
	Polysorbate 85	11
	PEG-7 Oliviate	11
OLEAMULS® WS	Polyglyceryl-6 Oleate	11
	Cetearyl Glucoside	11
OLEAMULS® LOW	Polyglyceryl-6 Oleate, Potassium Oliviate	11.5
	PEG-8 Oleate	11.6
SESAMULS® OW	Polyglyceryl-3 Cetyl Ether, Sesamum Oil, Malic Acid	12
OLEAMULS® OW	Polyglyceryl-4 Stearate, Potassium Oliviate	12
	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	12
	Oleth-10	12.4
	Oleth-10/Polyoxyl 10 Oleyl Ether	12.4
AVOMULS® LOW	Polyglyceryl-4 Isostearate, Persea Gratissima (Avocado) Oil, Olea Europaea (Olive) Oil Unsaponifiables	12.5
	Ceteth-10	12.9
	PEG-8 Laurate	13
	Cocamide MEA	13.5
POLYSOL® PGA	Polyglyceryl-6 Caprylate, Aqua, Proline	14.5
	Polysorbate 60	14.9
	Polysorbate 80	15
	Isosteareth-20	15

	PEG-60 Almond Glycerides	15
	Polysorbate 80	15
	PEG-20 Methyl Glucose Sesquistearate	15
	Ceteareth-20	15.2
	Oleth-20	15.3
	Steareth-20	15.3
	Ceteth-20	15.7
	Isoceteth-20	15.7
	Polysorbate 20	16.7
	Laureth-23	16.9
	PEG-100 Stearate	18.8
	Steareth-100	18.8
	PEG-80 Sorbitan Laurate	19.1

Необходимый HLB

Каждый тип жирного вещества, подлежащего эмульгированию, имеет требуемый номер HLB. Это значение, которое делает его способным образовывать стабильную эмульсию с одним эмульгатором или с комбинацией эмульгаторов, дающих такое значение HLB. Это не означает, что каждый эмульгатор подходит, поэтому представляет собой исходную точку для поиска наиболее подходящего. Говоря о стабильной или удовлетворительной эмульсии, рекомендуется установить требуемые характеристики и критерии оценки, прежде чем рассматривать выбор эмульгатора.

Например, помимо значения HLB, на выбор наиболее подходящей системы эмульгатора могут повлиять следующие соображения:

- Должна ли эмульсия быть типа OW (масло-в-воде) или WO (вода-в-масле)?
- Какой должна быть вязкость?
- Существуют ли ограничения по стоимости выбора эмульгатора?
- Должна ли эмульсия быть устойчивой к основаниям, солям или электролитам?
- Для чего будет использоваться продукт?
- Должна ли эмульсия иметь определенное значение совместимости с кожей или глазами?
- Влияет ли на выбор эмульгатора тип доступного оборудования и процесс приготовления, который будет использоваться?
- Должен ли продукт выдерживать определенные условия хранения?

Тот факт, что каждое липофильное вещество обладает требуемым числом HLB, не означает, что любой эмульгатор с аналогичным значением способен образовывать с ним хорошую эмульсию. Выбор типа химического вещества так же важен, как и значение HLB.

Многие компании, производящие эмульгаторы, предоставляют таблицу с указанием значений HLB, необходимых для некоторых веществ.

Липофильное вещество	OW	WO
Gossypium	6	3 – 4
Petrolatum	7 – 8	5
Zea Mays	8	6
Cera Alba	9	5
Dimethicone	9	5
Linum Usitatissimum	9	5
Paraffin	10	4
Paraffinum Liquidum	10 – 11	5
Methicone	11	5
Isotridecyl Laurate	11 – 12	4
Esadecylic Alcohol	11 – 12	4
Isopropyl Myristate	12	5 – 6
Lanolin	12	6
Oleyl Alcohol	13 – 14	6 – 7
Ricinus Communis	14	5 – 6
Lauryl Alcohol	14	6
Petroleum Distillates	14	6
SILGREEN® C	14	6
Carnauba	15	5 – 6
Montan Cera	15	5
Cyclohexane	15	5
Stearic Acid	15 – 16	6
Stearyl Alcohol	15 – 16	6
Cetyl Alcohol	15 – 16	6
Ricinoleic Acid	16	6 – 7
Lynoleic Acid	16	6 – 7
Oleic Acid	17	7

Качество различных продуктов и их относительная концентрация в составе эмульсий являются переменными, поэтому эти значения являются чисто ориентировочными. Более того, эти данные выражают требуемый уровень HLB для получения жидких эмульсий. Однако приведенные значения также могут быть полезны для расчета с определенным приближением требуемого HLB смеси различных веществ, поскольку каждое из них вносит свой вклад в это значение пропорционально своему процентному содержанию в смеси.

Например, эмульсия OW (масло-в-воде), приготовленная следующим образом, показывает процентный состав внутренней фазы, равный **37**.

Paraffinum Liquidum	35 %
Isopropyl Myristate	1 %
Cetyl Alcohol	1 %
Emulsifier	7 %
Aqua	56 %

Требуемое значение HLB масляной фазы можно рассчитать следующим образом:

Paraffinum Liquidum	35 / 37	94.6%	94.6 x 11 = 10.4
Isopropyl Myristate	1 / 37	2.7%	2.7 x 15 = 0.3
Cetyl Alcohol	1 / 37	2.7%	2.7 x 15 = 0.4
HLB = 11.1			

Экспериментальный метод является наилучшим способом определения требуемого значения HLB масляной фазы, подлежащей эмульгированию. Кратко проиллюстрируем метод, основанный на оценке и сравнении эмульсий, приготовленных с использованием различных смесей эмульгаторов с известным HLB и с веществом, требуемый HLB которого необходимо определить.

Для приготовления эмульсий хорошего качества необходимо определить требуемое число HLB масляной фазы, подлежащей эмульгированию. Для этого необходимо выбрать подходящую пару эмульгаторов, принадлежащих к одному и тому же химическому классу, липофил и гидрофил, и получить их смеси, варьируя значение HLB от самого низкого до самого высокого. Например, можно использовать эмульгаторы сорбитан стеарат и полисорбат 60.

	Сорбитан стеарат	Полисорбат 60	Расчетный HLB
Mixture No 1	100 %	—	4.7 %
Mixture No 2	87 %	13 %	6.0 %
Mixture No 3	68 %	32 %	8.0 %
Mixture No 4	48 %	52 %	10.0 %
Mixture No 5	28 %	72 %	12.0 %
Mixture No 6	6 %	94 %	14.0 %
Mixture No 7	—	100 %	14.9 %

Различные эмульсии готовятся с жировой фазой, требуемый HLB которой определяется с использованием избытка эмульгатора (15-20% от массы жировой фазы) и с использованием одного и того же метода приготовления для каждой из них. Оценивая и сравнивая полученные эмульсии, можно определить наилучшую.

Это тот, у которого ближайший HLB к требуемому. Последовательные тесты вокруг выбранного значения позволяют получить требуемое значение HLB в более узком диапазоне. Если все эмульсии выглядят удовлетворительно без заметных различий или, с другой стороны, все неприемлемо, испытание необходимо повторить, используя соответственно меньшее или большее количество эмульгатора. В ходе испытаний возможно получение двух удовлетворительных эмульсий, одна из которых имеет очень низкий уровень HLB. В этом случае эмульсию с низким значением HLB можно идентифицировать как эмульсию WO, тогда как эмульсию с более высоким HLB можно отнести к типу OW.

Опыт показывает, что наиболее стабильные системы получаются со смесями эмульгаторов, в которых одна часть имеет липофильные, а другая гидрофильные характеристики. Поэтому целесообразно получить требуемое значение HLB с подходящей комбинацией эмульгаторов, а не пытаться адаптировать только один эмульгатор со значением HLB, которое не совсем совпадает с требуемым.

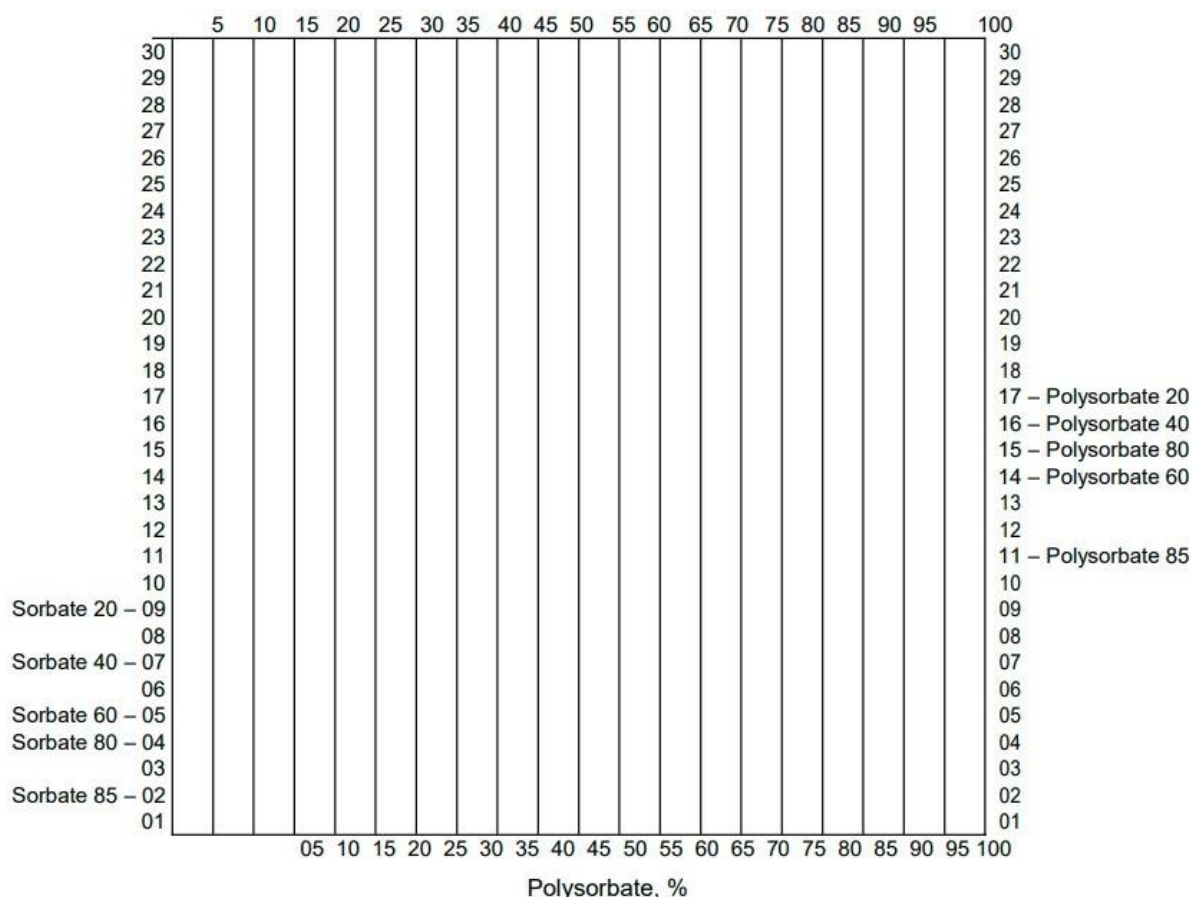
Для расчета количества эмульгатора (**A**), которое необходимо смешать с другим эмульгатором (**B**) для получения заданного значения HLB (**X**), можно использовать следующий метод:

$$\% \mathbf{A} = 100 (X - \text{HLB B}) : (\text{HLB A} - \text{HLB B})$$

$$\% \mathbf{B} = 100 - \% \mathbf{A}$$

Сложные эфиры сорбитана и полисорбаты являются идеальными продуктами для экспериментального определения требуемого HLB. Чтобы вычислить это значение, можно использовать график, который показывает значения HLB сложных эфиров сорбитана слева, значения HLB полисорбатов справа и процентное содержание

Полисорбат присутствующий в смеси по оси абсцисс. Например, если моноолеат сорбитана используется вместе с Полисорбатом 80, достаточно соединить значения HLB двух продуктов линией и провести горизонтальную линию, начиная со значения HLB смеси, которое можно прочесть на ордината. По оси абсцисс, где две прямые линии встречаются, можно было бы прочесть процент полисорбата 80, который будет использоваться в смеси. По ординатам, очевидно, могут быть показаны значения HLB любого класса эмульгаторов, чтобы установить HLB желаемой смеси.



Определение химического типа

Как уже говорилось, характеристика наиболее подходящего химического типа так же важна, как и определение требуемого значения HLB. Например, этоксилированный олеиновый эфир сорбитана придает масляной фазе ее ненасыщенную липофильную часть. Этот тип цепи оказывает притяжение на масла с ненасыщенными цепями. С другой стороны, этоксилированный стеариновый эфир сорбитана с аналогичным значением HLB придает масляной фазе ее насыщенную липофильную часть, что, несомненно, более привлекательно для масел с насыщенными цепями. Таким образом, эмульгатор, проявляющий наибольшее сродство с компонентами масляной фазы, будет наиболее эффективным. Кроме того, в этом случае систематический экспериментальный процесс даст ответы.

Предположим, например, что было определено требуемое значение HLB, равное двенадцати. Необходимо будет попробовать только одну смесь эмульгаторов для каждого химического класса, чтобы определить тот, который способен обеспечить желаемые характеристики. Фактически можно показать, что в рассматриваемом случае эмульгаторы на основе лауриновой кислоты обеспечивают лучший контроль вязкости и

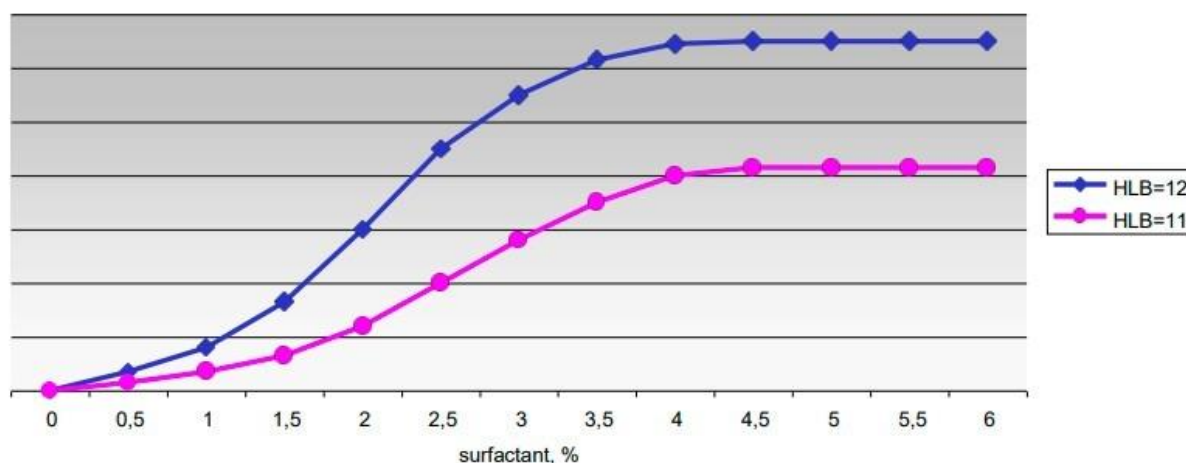
удовлетворительную стабильность даже при низких концентрациях по сравнению с эмульгаторами на основе олеиновой или стеариновой кислоты.

Если система эмульгатора состоит из продуктов с разной химической структурой, следует учитывать, что значения HLB получены в результате расчета. Поэтому рекомендуется работать между значениями ± 1 .

Влияние показателя HLB и концентрации эмульгатора на стабильность эмульсии.

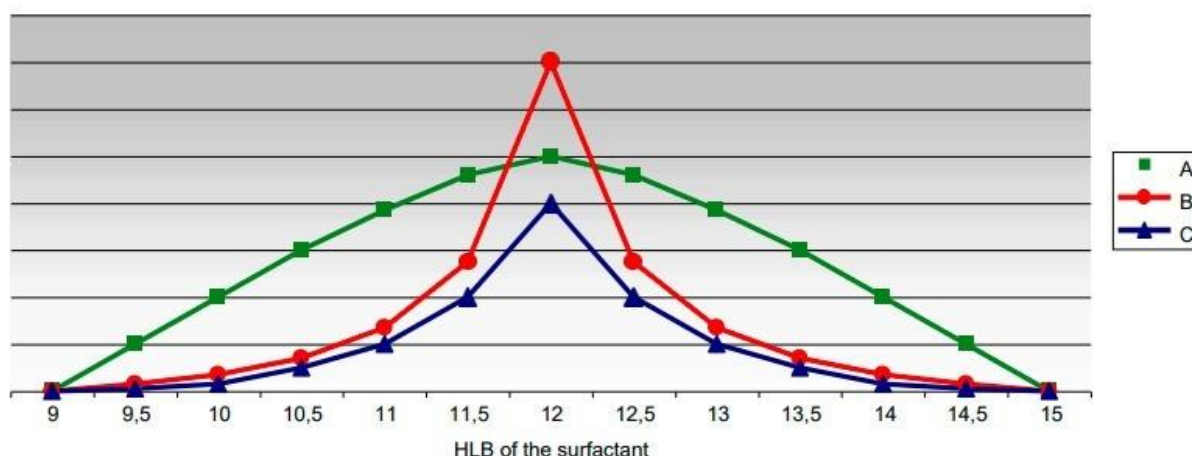
Предположим, было установлено, что для эмульгирования данного масла требуется значение HLB = 12. Используя эмульгаторы того же химического класса, но с HLB 11, и сравнивая результаты с результатами, полученными с использованием эмульгаторов, имеющих точное требуемое значение HLB, получают следующий график.

Здесь оказывается, что при нулевых концентрациях эмульгатора устойчивость эмульсии также равна нулю, что при концентрации 3 % устойчива эмульсия со значением HLB = 12 и что устойчивость не увеличивается с увеличением концентрации эмульгатора.



Влияние показателя HLB и химической природы эмульгатора на стабильность эмульсии.

Теперь давайте попробуем рассмотреть поведение трех систем эмульгаторов, имеющих HLB = 12, но принадлежащих к разным химическим классам. Результаты, полученные с системой эмульгаторов А, В и С, показаны на следующем графике. Все три эмульгатора, принадлежащие к трем различным химическим классам, дают эмульсии с наибольшей стабильностью при значении HLB = 12, но В дает наилучший результат. С системами А и С получаются худшие результаты. Их можно улучшить, увеличив концентрацию эмульгатора, однако без достижения тех же значений, что и у В.



Следовательно, не все эмульгаторы, дающие подходящее значение HLB, дадут одинаковый результат при эмульгировании данной масляной фазы. Различное поведение одного эмульгатора по сравнению с другим связано с химическим классом, к которому он принадлежит; это можно использовать для получения конкретных результатов. Например, система эмульгатора А более подходит, чем система В, если требуется эмульсия со стабильностью в более широком диапазоне HLB, даже если пиковая стабильность ниже.

PIT - Температура инверсии фаз

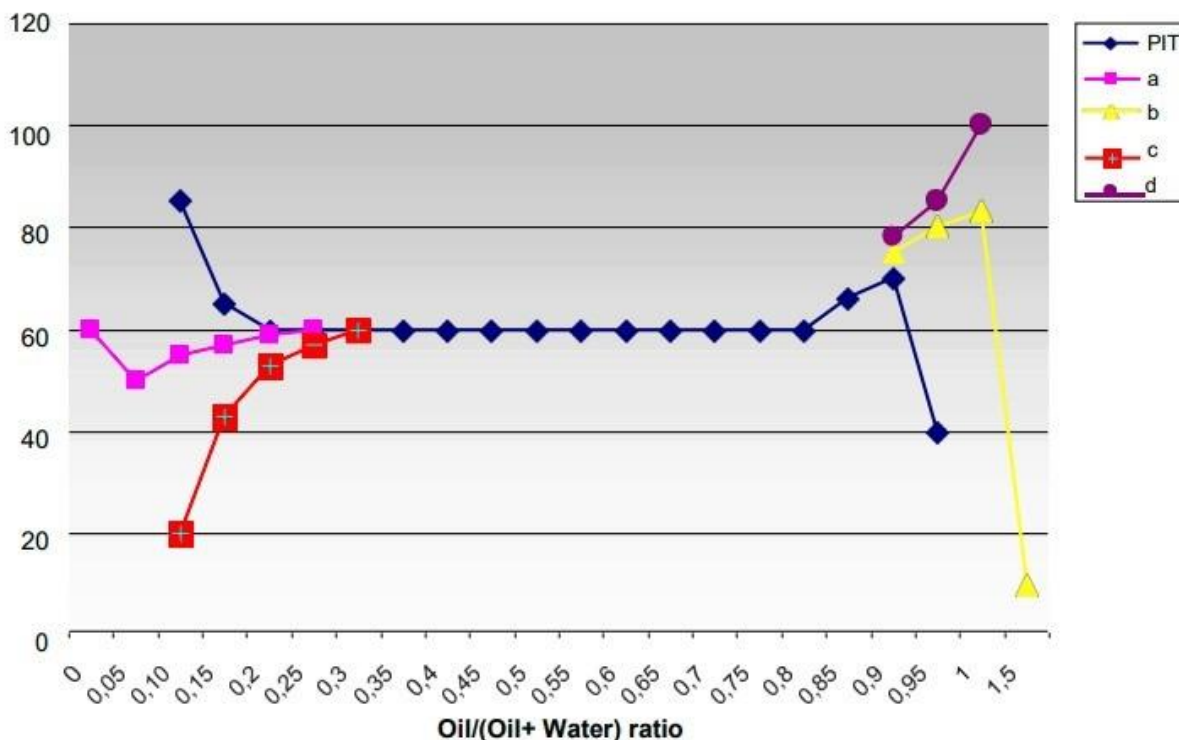
Систематическое изучение фазового поведения третичных смесей, состоящих из масла (O), воды (W) и поверхностно-активного вещества (S), за последние несколько лет обеспечило более полное понимание коллоидных явлений, присущих поверхностно-активным веществам. Некоторые важные аспекты эмульгирования, а именно стабильность эмульсий и выбор эмульгаторов, теперь лучше изучены. Третичные системы W/S/O очень чувствительны к колебаниям температуры, поскольку поверхностно-активные вещества теряют сродство к воде с повышением температуры, становятся нерастворимыми в водной фазе и имеют тенденцию диспергироваться в масляной фазе.

Это изменение гидрофильно-липофильных свойств поверхностно-активного вещества под действием температуры происходит постепенно и непрерывно. Это становится отчетливо видно в интервале температур, в котором сродство эмульгатора к воде уравнивается его сродством к маслу. В этом температурном интервале происходит инверсия фаз. Эмульсия, которая при более низких температурах представляет собой масло в воде, становится водой в масле при превышении этой конкретной температуры.

Температуру фазовой инверсии (PIT) можно рассматривать как типичный параметр третичной системы W/S/O, и, поскольку на нее влияет как тип поверхностно-активного вещества, так и тип используемой масляной фазы, она оказывается полезной для интерпретации поведения эмульсий. Инверсию фаз можно произвести, изменив некоторые физические переменные или состав системы W/O/S. Обычно параметры, влияющие на переход от W/O к O/W в W/Nionic S/O, включают увеличение солёности, молекулярную массу гидрофобной части, разветвленную структуру гидрофобной части, снижение температуры, атомное число атомов углерода в углеводородном масле, число EO, полярность и значение HLB поверхностно-активного вещества или, также, добавление спирта с длинной цепью.

Ход типичной кривой температуры инверсии фаз, изменяющейся в зависимости от доли воды/масла, показан на приведенном выше графике.

Также в том же масштабе изображены кривые температуры помутнения O/W (a), температуры помутнения W/O (b), температуры прозрачности O/W (c) и температуры прозрачности W/O (d). Соотношение масло/(масло + вода) выражается в виде веса.



Используемая система представляет собой воду/циклогексан/нонилфенол 9,6 EO, а концентрация поверхностно-активного вещества равна 5%. При температурах ниже кривой PIT эмульгатор проявляет гидрофильные характеристики, а образующиеся дисперсии относятся к типу масла в воде. При повышении температуры эмульгатор теряет растворимость в воде и становится более липофильным. Из-за этого увеличения сродства к маслу происходит инверсия фаз, и выше PIT масло представляет собой внешнюю фазу. В широком диапазоне соотношений вода/масло именно эмульгатор на основе своего предпочтительного сродства к одной из двух фаз определяет, какая из фаз будет внешней. В крайних случаях большой избыток одного из двух компонентов (воды слева и нефти справа) создает барьер для инверсии.

Преобладающий компонент, неспособный к диспергированию, продолжает действовать как диспергирующая часть, даже если другие факторы, не в последнюю очередь значение HLB, благоприятствовали бы инверсии. В этом случае температура мало влияет на инверсию фаз. Эффект повышения температуры в растворе неионогенного поверхностно-активного вещества эквивалентен укорочению цепи этиленоксида.

Например, этоксилированный спирт с процентным содержанием этиленоксида, равным 50%, имеет значение HLB, равное 10 (как описано выше, HLB неионогенного эмульгатора рассчитывается эмпирически путем деления на 5 процентного содержания гидрофильного поверхностно-активного вещества в целом). и поэтому $50/5=10$). Этот тип ПАВ проявляет сродство к воде, сравнимое с маслом, поэтому можно констатировать, что его гидрофильные свойства уравнивают липофильные. Укорочение оксиэтиленовой

цепи или удлинение гидрофобной части приводит к нарушению баланса соотношения двух частей ПАВ с последующим увеличением сродства к масляной фазе и снижением числа HLB.

Если, с другой стороны, удлинить цепь этиленоксида или укоротить длину гидрофобной части, полученная молекула будет иметь лучшие гидрофильные свойства, и ее число HLB возрастет. В системе вода/масло/поверхностно-активное вещество повышение температуры приводит к уменьшению растворимости поверхностно-активного вещества в воде. Это связано с ослаблением сил взаимодействия между молекулами воды и этиленоксидными группами, присутствующими в гидрофильной части ПАВ. Следствием этого является постепенное изменение свойств 1 гидрофила на липофил, что приводит к увеличению сродства к маслу. Другими словами, повышение температуры эквивалентно уменьшению числа HLB. Фактически эмульгатор с HLB=10 демонстрирует баланс гидрофильных и липофильных свойств при комнатной температуре. Это подтверждается тем фактом, что для систем W/O/S с гомологичным поверхностно-активным веществом те, у которых число HLB больше 10, образуют эмульсии O/W, а те, у которых HLB ниже 10, склонны к эмульсиям W/O. Любой эмульгатор демонстрирует гидрофильно-липофильный баланс при температуре инверсии фаз (PIT), так что при более низких температурах образуются эмульсии O/W, а при более высоких температурах образуются эмульсии PIT W/O. Таким образом, эмульгатор, который является гидрофильным (HLB>10) при комнатной температуре, уравнивает свои гидрофильно-липофильные свойства, когда температура изменяется, чтобы совпадать с PIT. В этом случае он ведет себя как эмульгатор с HLB=10 при комнатной температуре.

Гидрофильность или липофильность неионогенного поверхностно-активного вещества является функцией температуры, как и баланс между гидрофильным и липофильным характером (HLB). Однако число HLB не зависит от температуры, поскольку оно является функцией химической структуры поверхностно-активного вещества, а не состояния системы. HLB непрерывно изменяется при изменении температуры, постепенно изменяя коллоидное состояние эмульгатора. При более низких температурах более высокая гидрофильность поверхностно-активного вещества вызывает образование мицелл сферической формы. Эти сферические формы позволяют воде глубже вклиниваться в межмолекулярные пространства гидрофильной части мицеллы. Повышение температуры вызывает постепенное снижение гидрофильности, что можно объяснить частичным вытеснением воды из внутренней оболочки мицеллы. Таким образом, поверхностно-активное вещество имеет тенденцию агрегировать в более многочисленные образования, и могут образовываться удлиненные мицеллы, которые обеспечивают большую растворимость масла в гидрофобной части мицеллы. По мере приближения к PIT сродство масла и воды полностью уравнивается.

Расположение поверхностно-активного вещества в ламеллярных структурах показывает, что ни одна из двух фаз не является предпочтительной, и как масло, так и вода находят свое место в ламеллярных пространствах. Повышение температуры выше значения PIT приводит к увеличению сродства к маслу, которое будет иметь тенденцию вклиниваться в гидрофобные межмолекулярные пространства, образуя обращенные мицеллы удлиненной или кольцевой формы, которые обнажают липофильную часть молекулы поверхностно-активного вещества вне. Образование удлиненных мицелл обеспечивает большую растворимость. На самом деле, на предыдущем графике видно, что области

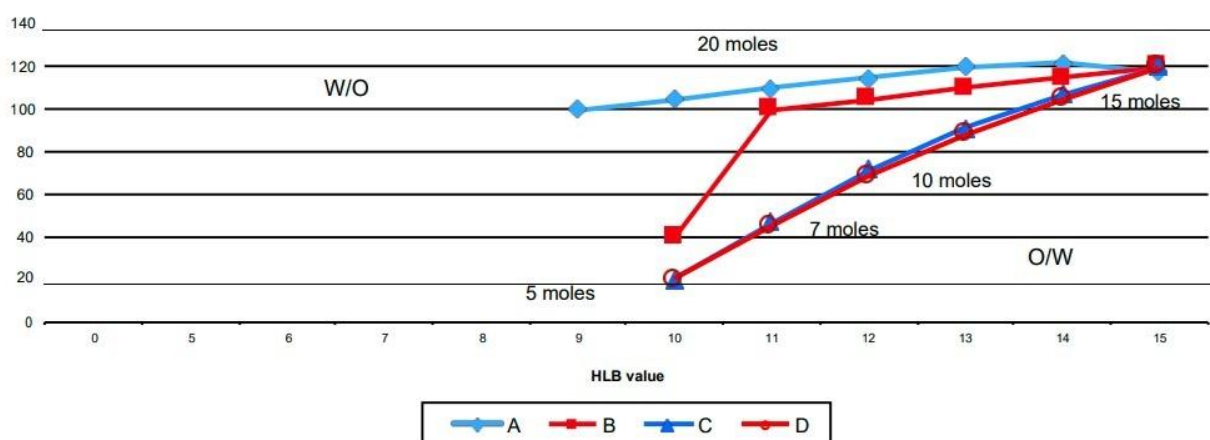
солюбилизации, т. е. зоны, охваченные кривыми точки прозрачности O/W и точки помутнения для части O/W, а также точки прозрачности W/O и точки помутнения кривые для части W/O имеют тенденцию приближаться к кривой PIT сверху и снизу, соответственно, и максимальное содержание солюбилизированного вещества находится вблизи PIT.

Соотношение между температурой HLB и количеством HLB

В растворе неионогенного поверхностно-активного вещества эффект повышения температуры эквивалентен укорочению цепи этиленоксида; поэтому изменение температуры соответствует изменению HLB (но не числа HLB). Таким образом, можно определить температуру, при которой HLB неионогенного ПАВ уравнивается (температура HLB), и это значение совпадает с PIT. Корреляция между «числом HLB» и «температурой HLB» является линейной для этоксилированных додециловых спиртов. Не все ПАВ и не все типы масел дают линейную корреляцию, но подтверждена тенденция к тому, что высокие значения числа HLB соответствуют высоким температурам инверсии и наоборот.

Инверсионная температура эмульгирующих систем

Как описано выше, различия в поведении и стабильности часто наблюдаются в эмульсиях, приготовленных с эмульгаторами, принадлежащими к разным химическим классам, даже если их комбинируют таким образом, чтобы получить одно и то же «число HLB». Помощь в понимании этого явления может оказать температура инверсии, которая, будучи реальной мерой условий, при которых происходит баланс гидрофильно-липофильных свойств эмульгатора, может дать более надежную оценку HLB системы. Например, рассмотрим изменение поведения ряда сорбитанмоноолеата (СМО) при различных степенях этоксилирования при изменении соотношения между числом HLB и PIT. Используемая система представляет собой систему вода/масло минеральное масло/СМО(n)ЕО, соотношение O/W по весу составляет 1:1, а концентрация системы поверхностно-активного вещества составляет 2% от общего количества.



Кривая D построена по СМО в различных степенях этоксилирования, без их смешивания. В этом случае зависимость N(HLB)/PIT почти линейна. Кривая C была получена со смесями различного состава СМО (5 ЕО) и СМО (20 ЕО). Поведение этих смесей очень

близко к поведению чистых смесей сорбитанмоноолеата. С другой стороны, кривые В и А были получены с парами СМО(2 ЕО)/СМО (20 ЕО) и СМО/СМО (20 ЕО) соответственно.

Чем больше разница в HLB между двумя компонентами пары эмульгаторов, тем больше отклонение от линейности зависимости $N(HLB)/PIT$. В крайнем случае пары СМО и СМО(20 ЕО) невозможно привести PIT в диапазон температур от 0°C до 100°C, поскольку дальнейшие добавки СМО приводят к снижению PIT ниже 0°C. С. Для смеси СМО(5 ЕО) и СМО(20 ЕО) можно непрерывно изменять гидрофильно-липофильные свойства системы эмульгатора, изменяя соотношение двух компонентов в смеси. Однако нельзя сделать то же самое со смесью из СМО и СМО(20 ЕО), в которой гидрофильно-липофильные свойства остаются практически постоянными при изменении числа HLB, но затем резко изменяются при увеличении процентного содержания второго компонента.

Температура хранения и стабильность эмульсий

Средний диаметр капель внутренней фазы является показателем устойчивости эмульсий: чем быстрее увеличивается диаметр во времени, тем быстрее происходят процессы коагуляции и разделения.

В эмульсии масло-в-воде средний диаметр капель масла зависит от температуры эмульгирования. Чем ближе к PIT, тем меньше становится средний диаметр капель. Если эмульсия хранится при температуре хранения, близкой к PIT, коагуляция системы происходит быстрее по сравнению с теми, которые хранятся при более низких температурах хранения. Если эмульгирование и хранение происходят при одной и той же температуре в диапазоне от 10 до 20°C включительно, ниже PIT, отделение водной фазы будет сведено к минимуму и, следовательно, стабильность будет максимальной. Для более полного использования этого свойства эмульсии следует получать при температуре, близкой к PIT (лучше на 2-4°C ниже), а затем быстро охлаждать до температуры хранения, чтобы замедлить коагуляцию капель масла и стабилизировать полученную конечную дисперсию. Фактически, эмульгирование при несколько более низкой температуре, чем температура инверсии, позволяет получить очень тонкую дисперсию масляной фазы. Это связано с низким межфазным натяжением и образованием третьей фазы, называемой фазой поверхностно-активного вещества, которая образуется очень близко к PIT.

Эта методика показала, что максимальная стабильность достигается при температуре хранения на 25 – 75°C ниже, чем при PIT. Температура инверсии фаз является менее приблизительным показателем, чем HLB неионогенного эмульгатора. Это также позволяет интерпретировать различные эффекты температуры эмульгирования или хранения и типа используемой системы эмульгаторов и дает рациональное объяснение некоторых явлений, лежащих в основе стабильности эмульсий. Производственный процесс также может выиграть от исследований PIT A B C D 1, поскольку при правильной работе можно спонтанно получать мелкие дисперсии без необходимости большого вклада механической энергии.