

Makroemulziók előállítása és vizsgálata

Elméleti alap: Szántó Ferenc: *A kolloidkémia alapjai*, VI.3. fejezet.

Gyakorlat típusa: Páros.

Gyakorlat célja: Makroemulziók előállítása, jellegük meghatározása, illetve olaj – víz határfelületi feszültség mérése különböző emulgeátor koncentrációknál.

1. Bevezetés

Az emulziók egymással nem, vagy csak korlátozottan elegyedő folyadékpárok szétosztatásával keletkező diszperziók, amelyekben az egyik folyadék a közeg, amiben a másik folyadék cseppjei diszpergálva (szétosztatva) vannak. Általánosan elterjedt a folyadékpár egyikét (az apoláris jellegűt) olajnak, míg a másikat (a polárisat) víznek nevezni. Mivel a diszpergált cseppek átmérője $1\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb, ezek az úgynevezett makroemulziók durva diszperz rendszerek. Léteznek a fenti méretnél kisebb cseppeket tartalmazó emulziók is, amelyeket mikroemulzióknak nevezünk, azonban a gyakorlat során csak a makroemulziók vizsgálatával és tulajdonságaival foglalkozunk.

Bármely egymással nem elegyedő folyadékpárból diszpergálással lehet emulziót előállítani. A diszpergálás a gyakorlatban legtöbbször mechanikai energia közlésével (például keverés, rázás vagy nyírás) történik. Intenzív nyíróhatás érhető el kolloid malmokkal azáltal, hogy egy álló és egy nagy sebességgel forgó érdes felület közötti, fokozatosan szűkíthető keskeny résen áramoltatják át az emulgeálandó folyadékpárt. Az emulgeálás munkája (w_e) arányos a két folyadék, az olaj (o) és a víz (v) közötti határfelületi feszültséggel (γ_{ov}) és a keletkező diszpergált cseppek felületéből és tömegéből számított fajlagos felülettel (a_S):

$$w_e = \gamma_{ov} \cdot a_S \cdot$$

Az emulziók előállításához szükséges munkát csökkenthetjük, így az emulgeálás hatékonyságát növelhetjük felületaktív anyagok (emulgeátorok vagy emulgensek) alkalmazásával, mivel ezek csökkentik a γ_{ov} értékét. Tiszta folyadékpárból megfelelő állandóságú emulziókat nem lehet előállítani, ezért a gyakorlatban mindig alkalmaznak emulgeátorokat. Ezek amfifil anyagok, amelyek mindkét folyadékhoz mutatnak affinitást, így felhalmozódnak az o/v határretegben, ahol orientáltan helyezkednek el, folyamatos átmenetet biztosítva a két fázis között. Az emulgeátorok adszorpciós rétege egyrészt csökkenti a két folyadék közötti határfelületi feszültséget, másrészt meggátolja a keletkező cseppek összefolyását, így biztosítja az emulzió állandóságát. Felületaktív anyagok (tenzidek), makromolekulák (fehérjék) és szilárd őrlemények (felületmódosított agyagásványok) is lehetnek emulgeátorok.

1.1. Emulziók jellege

Összemérhető térfogatú olajos és vizes fázis alkalmazása esetén az emulgeátorok nagymértékben befolyásolják az emulzió jellegét, azaz, hogy az olajcseppek vannak-e diszpergálva a vízben (o/v típus, például a tej), vagy a vízcseppek az olajban (v/o típus, például a majonéz). A tenzidek szerkezetétől (amelyet az empirikus HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) skála jellemez) függően vagy o/v, vagy v/o jellegű emulziót stabilizálnak. Ezek szerint a 12–20-ig terjedő HLB értékű anyagokkal általában o/v, a 2–8 közöttiekkel pedig v/o jellegű emulzió létesíthető. Az emulziók jellegét a következő módszerekkel állapíthatjuk meg:

Elegyítési módszer:

Azon alapul, hogy minden emulzió a diszperzióközeget alkotó folyadékkal azonos, vagy hasonló polaritású folyadékkal hígítható. Ezt úgy vizsgáljuk, hogy egy csepp emulziót vizet, illetve olajat tartalmazó kémcsőbe cseppentünk és enyhén rázogatójuk. A vizes közegű emulzió cseppje vízben teljesen szétoszlik, olajban viszont továbbra is cseppet alkot. Olajközegű emulziók esetén fordított a szituáció.

Festési próba:

A vizsgálathoz vízben, illetve olajban oldódó festéket alkalmazunk. Ilyenek például a vízben oldódó metilénkék és az olajban oldódó szudán(III). A színező hatás makroszkopikusan is észlelhető, ha az üveglapra öntött emulzió folt mellé egymással szembe 1-1 csepp metilénkék és szudán(III) festéket cseppentünk és megfigyeljük, hogy melyik festékoldat folyik össze az emulzióval és melyiknél marad határvonal.

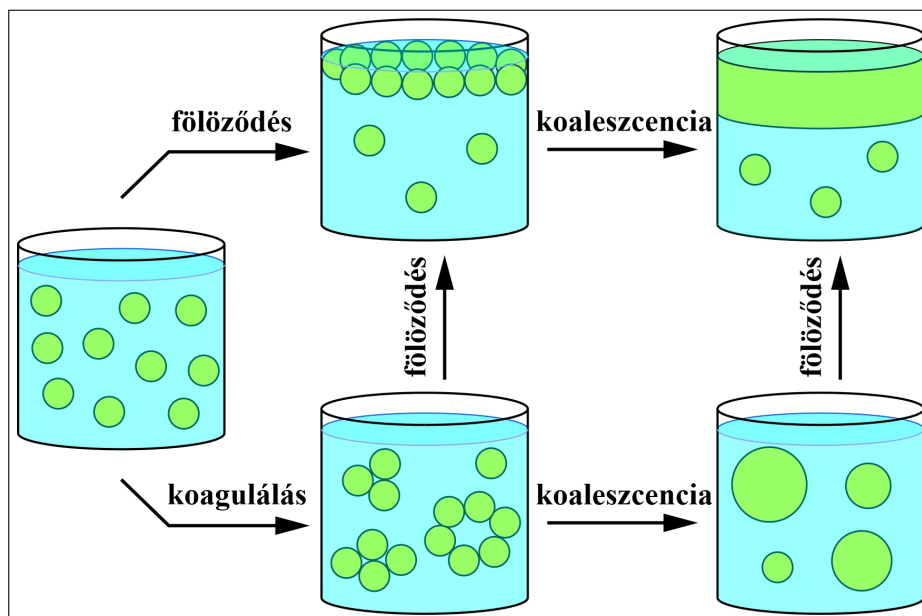
Szűrőpapír–kobalt-klorid módszer:

Lényegesen nagyobb biztonsággal állapíthatjuk meg az emulziók jellegét, ha szűrőpapírt átitatunk 20 g/l koncentrációjú CoCl_2 vizes oldatával és szárítószekrényben 80°C -on megszáritjuk. Ennek során a kobalt-klorid rózsaszínű kristályvizes módosulata átmegy a kék, vízmentes változatba. Ha a vizsgálandó o/v jellegű emulzióból néhány cseppet felviszünk a kék szűrőpapírra, akkor rövid idő után a hátoldalon egy rózsaszínű színeződést látunk, ami azzal magyarázható, hogy a CoCl_2 újból felvett kristályvizet. Ha az emulzió v/o jellegű, akkor a szűrőpapír hátoldalán csak sárga olajfolt jelentkezik.

A makroemulziók, a diszpergált cseppek nagy fajlagos felülete következtében, nincsenek termodinamikai egyensúlyban. Az emulgeátorokkal stabilizált emulziók esetén (nem számítva a kémiai-, illetve a mikrobiológiai állandóság szempontjait) csak kinetikai állandóságról beszélhetünk. Ebben két tényező játszik döntő szerepet: a cseppek eloszlási állandósága és a cseppek összefolyással (koaleszcenciával) szemben mutatott ellenállóképessége, azaz a cseppállandóság. Az emulziók koagulálás, fölöződés és koaleszcencia révén szűnhetnek meg, ekkor megtört emulzióról beszélünk (1. ábra).

Egy folyadékpárból a kívánt jellegű emulzió előállításához fontos az emulgeátor helyes kiválasztása. Ha az emulgeátor liofilítást (például a tenzidek HLB értékét) megváltoztatjuk, akkor megváltozik az emulzió jellege is. Ez a folyamat az emulziók átcsapása. Egy adott emulgeátor jelenlétében általában olyan jellegű emulzió keletkezik, amelyiknek a képződése kevesebb energiát igényel, ezt pedig az emulgeátor liofilitása szabja meg. Amelyik folyadékban jobban oldódik az emulgeátor, az lesz az emulzió közege, ez az úgynevezett Bancroft-szabály.

Például olaj és víz esetében a mindennap használatos szappan (Na-szappan) a vizes közegű o/v típusú emulziót stabilizálja, mivel a Na-tenzid vegyületek nagymértékű disszociációja miatt az emulgeátor poláris jellege mérvadó. Ha viszont a Na-szappant megfelelő mennyiségű CaCl_2 hozzáadásával Ca-szappanná alakítjuk, akkor a Ca(II)-ionok nagyságrendekkel kisebb mértékű disszociációja miatt a szappan apoláris karaktere kerül előtérbe és a Ca-szappannal stabilizált emulzió jellege megváltozik, v/o típusú lesz.



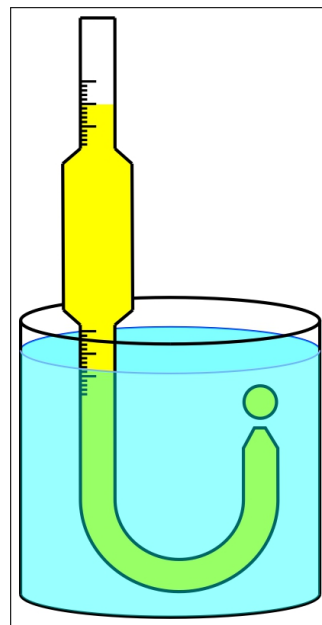
1. ábra. Az emulziók megszűnésének lehetőségei.

1.2. Határfelületi feszültség érintkező folyadékfázisok között

A különböző tenzidkoncentrációnál kialakuló olaj/víz határfelületi feszültség fontos paraméter az emulzió jellemzése szempontjából és ezt a cseppszámlálás módszerével a következők szerint határozhatjuk meg. Olaj desztillált vízbe való csepegtetése esetén mért cseppszámból (n_0) és egy adott mérésnél beállított tenzidkoncentrációnál meghatározott cseppszámból (n), valamint a víz/olaj határfelületi feszültségből ($\gamma_{ov,0}$) kiszámíthatjuk az adott tenzidkoncentrációhoz tartozó γ_{ov} értéket. A $\gamma_{ov,0}$ növényi olaj és víz határfelület esetén 30 mN/m. Mivel a híg tenzidoldatok sűrűsége nem tér el jelentősen a víz sűrűségétől, hányadosuk ~ 1 -nek vehető, ezért az alábbi összefüggéssel számolhatunk:

$$\gamma_{ov} = \frac{n_0}{n} \cdot \gamma_{ov,0} \cdot$$

A fenti cseppszámok meghatározására kiválóan alkalmas eszköz a Donnan-pipetta (2. ábra), amit a gyakorlat során is használni fogunk. A módszer lényege, hogy a pipettába felszívott olajminta azonos térfogataiból képződött olajcseppek számát határozzuk meg különböző koncentrációjú vizes tenzidoldatokban. Esetünkben az olajcsepp akkor szakad le a Donnan-pipetta felhajlított végéről, ha a csepp súlya, a csepre ható felhajtóerő és a pipettahegy peremén a határfelületi feszültség miatt ható erő éppen kompenzálja egymást.



2. ábra. A Donnan-pipetta sematikus rajza.

2. Elvégzendő feladatok

A 2.1 és 2.2 feladatokat két hallgató végzi párhuzamosan, egymástól függetlenül, különböző tenzideket használva a gyakorlatvezető utasításai szerint.

2.1. Híg tenzidoldatok hatása az olaj/víz határfelületi feszültségre

2.1.1. A gyakorlatok kivitelezése

A kiadott törzsoldatok egyikéből (200 mmol/dm³ NaDS ($M_r=288,4$), 50 mmol/dm³ NaDBS ($M_r=348,5$) vagy 25 mmol/dm³ Na-oleát ($M_r=304,5$)) készítsen egy 8 db, egyenként 250 cm³ térfogatú oldatot tartalmazó hígítási sorozatot a 2–20 mmol/dm³ (NaDS), vagy a 0,2–5 mmol/dm³ (NaDBS vagy Na-oleát) koncentrációtartományban. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor NaDS tenziddel dolgozzon. A koncentrációkat oly módon ossza be, hogy a logaritmusuk értékei közel egyenlő mértékben változzanak a megadott tartományban. Ez azért szükséges, mert az értékelés során a koncentrációk logaritmusa fog szerepelni. A hígításhoz kapcsolódó számításokat ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel. A mérést desztillált vízzel kezdje és a hígabb oldatoktól a töményebbek felé haladjon.

Rögzítse a tiszta és száraz Donnan-pipettát függőlegesen az állványon levő fogóhoz. A pipetta felső végéhez kapcsolja hozzá az infúziós szerelékét. Merítse be a vizsgálandó olajat tartalmazó pohárba, és szívjon fel annyit, hogy az olajnívó a felső beosztás felett legyen. Ügyeljen arra, hogy az olajban ne legyenek légbuborékok és az olaj ne jusson a gumicsőbe. Amikor a nívó megállapodott, engedje le a poharat, hagyja az olajat lecsepegni és a felesleget törölje le gondosan papírvattával úgy, hogy a pipetta végét ne érintse. Helyezze el az állványon a 250 cm³ desztillált vizet tartalmazó magas főzőpoharat és merítse bele az olajjal töltött pipettát, amelynek felhajlított vége a pohár közepén legyen körülbelül 1,5–2 cm-re a vízszint alatt. Az infúziós szerelék görgőjének megnyitásával indítsa meg a csepegtést és állítsa be a sebességét úgy, hogy

3–5 másodpercenként szakadjon le egy csepp. Kisebb koncentrációk, illetve nagyobb cseppek esetén több időt érdemes hagyni a cseppek kialakulására, hogy az elegendő legyen a növekvő cseppek felületén az adszorpciós réteg képződésére.

Határozza meg a vízben és a különböző koncentrációjú oldatokban azonos olajtérfogatóból keletkező olajcseppek számát. Válassza minden esetben a felső és alsó skála középső részein belül tetszőlegesen kiválasztott skálarészeket, majd következetesen ezeket használja minden méréshez. Mivel nem valószínű, hogy az azonos térfogatóból éppen egész számú cseppek képződnek, a Donnan-pipetta beosztással ellátott részeit kalibrálni kell, azaz meg kell határozni, hogy egy cseppnek hány beosztás felel meg. A cseppszámlálás során jegyezze fel a meniszkusz állását a számlálás kezdetén (felső beosztás) és végén (alsó beosztás), közben pedig számolja meg hány egész csepp képződött az adott térfogatóú folyadékból. A feljegyzett felső és alsó beosztásokból a kalibráció segítségével számolja ki a tört cseppek számát. Figyeljen arra, hogy a feljegyzett beosztásokhoz tartozó térfogatókat vagy hozzá kell adni, vagy le kell vonni, hogy az adatok állandó térfogathoz tartozzanak. Kérje az oktató segítségét az eszköz helyes használatának elsajátításához.

A kalibrálást és a cseppszámlálást azonos mérés keretében végezze. A mérés befejezésekor zárja el az infúziós szerelék görgőjét, engedje le a poharat és a pipettát gondosan törölje le papírvattával, majd töltsse fel újra olajjal és ismételje meg a mérést desztillált vízzel, majd mérje a sorban következő mintát. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a tenzidoldatokban csak egyszer kell a cseppszámot meghatározni. A cseppszám a felületaktív anyag koncentrációjával nő és olyan kritikus értékhez is juthatunk, melynél az olaj sugárban folyik ki a pipettából, ez a minta és az ettől nagyobb koncentrációjúak már nem mérhetők ezzel a módszerrel.

A gyakorlat végén minden eszközt (a Donnan-pipetta és az olajtároló kivételével) nagyon alaposan el kell mosni mosószeres forró vízben. Ezt követően többszöri alapos vizes öblítés, majd desztillált vizes öblítés is szükséges.

2.1.2. Mérési eredmények értékelése

- Figyelje meg az oldatok felszínén úszó olajcseppek állandóságát és adja meg az 1. táblázatban, hogy a vizsgált koncentrációknál közelítően mennyi idő (t) elteltével alakult ki összefüggő olajréteg a felszínen lebegő önálló cseppekből.
- Számítsa ki az oldatok határfelületi feszültségét az egyes tenzidkoncentrációknál (c_{tenzid}) és az adatokat foglalja össze az 1. táblázatban.
- Ábrázolja a számított határfelületi feszültségeket a tenzidoldatok koncentrációjának logaritmus függvényében és értelmezze a tapasztalt változásokat. Az ábrán található két görbeszakaszhoz húzott egyenesek metszéspontja alapján adja meg a tenzid kritikus micellaképződési koncentrációját, amely felett az alkalmazott tenzid micellákat alkot.

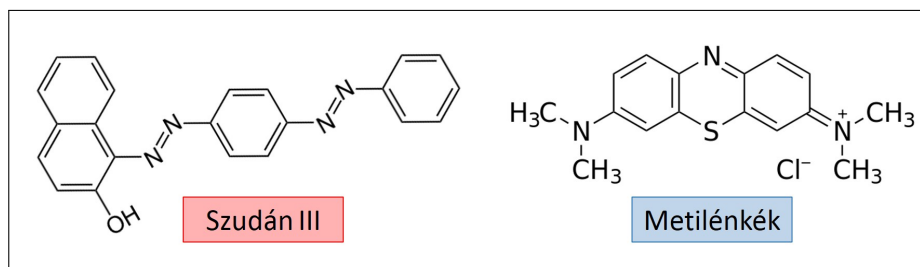
1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

c_{tenzid} (M)	$\lg\left(\frac{c_{\text{tenzid}}}{M}\right)$	n	γ_{ov}	t
		(db)	(mN/m)	(min)

2.2. Emulziók jellegének és átcsapásának vizsgálata

2.2.1. A gyakorlatok kivitelezése

A rázóhengert gondosan tisztítsuk ki a kísérlet előtt, de szappant vagy mosószeret ne használjunk, mivel ezek az anyagok emulgeátorok és szennyezésként az eredményeket lényegesen befolyásolják. Mérje össze a 15/35, 20/30 vagy 25/25 térfogatarányú (növényi olaj cm^3 / vizes tenzidoldat (7,5 g/dm^3 koncentrációjú Na-sztearát vagy Na-oleát oldat) cm^3) rendszerek egyikét a rázóhengerbe. Ha a gyakorlatvezető mást nem



3. ábra. Festési próbához felhasznált vegyületek molekulaszervezeti képletei.

mond, akkor a 25/25 arányt válassza és Na-sztearáttal dolgozzon. Először a vizes fázist mérje be közvetlenül a rázóhengerbe, majd erre rétegezze rá a növényi olajat. Erőteljes rázással állítsa elő az emulziót.

Titrálja a CaCl_2 oldattal az emulziót a 2.2.2. pontban szereplő számítások tükrében. Eleinte 1 cm^3 , majd az elméleti átcsapási térfogat 80 %-ának megfelelő fogyás után $0,5 \text{ cm}^3$ -es részleteket adjon a diszperz rendszerhez. A titrálást addig folytassa, míg fázis inverziót nem észlel. Ezen titrálási pont után még adjon az emulzióhoz 1 cm^3 titrálószeret, amelyet ennél az összetételnél jellemezzen utoljára.

Minden részlet hozzáadása után erőteljesen rázza és figyelje meg a mintát tipikusan 1–2 perces állás után. Állapítsa meg az emulzió jellegét. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a jellegvizsgálatot a titrálószer hozzáadását megelőzően, minden egyes titrálási pontban és a titrálás végén is el kell végezni. Először a festési próbát (metilénkék és szudán(III), ld. 3. ábra) alkalmazza, majd pedig a szűrőpapír–kobaltklorid módszert. Ügyeljen arra, hogy csak 1 csepp emulziót pipettázon ki a vizsgálatokhoz Pasteur-pipetta segítségével, hogy elegendő minta maradjon a rázóhengerben.

A gyakorlat végén a rázóhengert és az üveglapot nagyon alaposan el kell mosni mosószeres forró vízben. Ezt követően többszöri alapos vizes öblítés, majd desztillált vizes öblítés is szükséges. A többi felszerelés tisztítása a szokásos módon történik.

2.2.2. Mérési eredmények értékelése

- Írja fel a reakcióegyenletet és az alapján számítsa ki, hogy elméletileg hány cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú CaCl_2 oldat szükséges ahhoz, hogy a Na-sztearátot ($M_r=306,5$) vagy Na-oleátot Ca-sóvá alakítsa.
- A 3. ábrán bemutatott szerkezeti képletek alapján néhány mondatban magyarázza, hogy miért a vizes közeg kimutatására alkalmas a metilénkék és miért olajos fázis esetén alkalmazhatjuk a szudán(III) festéket.
- A lenti táblázatban tüntesse fel a megfigyeléseket (szín, habzás, sűrűség és a látható fázisok száma) különböző térfogatú (V) hozzáadott CaCl_2 oldatoknál.

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

V (cm^3)	Φ_{hab}^*	Fázisok száma**	Emulzió jellege

Megjegyzések:

* A habtérfogat (Φ_{hab}) jellemzéséhez a rendszer teljes térfogatát olvassuk le vagy becsüljük meg, amennyiben az a rázóhenger beosztását meghaladja. Ebből (a folyadékfázis össztérfogatának ismeretében) megadható a diszpergált gázfázis térfogattörtje.

** Külön látható fázisnak tekintjük itt a fölözött krémréteget és az esetlegesen megtört olajréteget.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen rendszerek a makroemulziók? Hogyan lehet őket előállítani?
2. Milyen anyagokat nevezünk emulgeátoroknak és milyen szerepük van az emulziók előállításában?
3. Magyarázza a felületaktív anyagok határfelületi feszültség módosító hatását.
4. Hogyan számolja ki a tenzidoldatok határfelületi feszültségét az ismert víz/olaj határfelületi feszültségből és a vízben, illetve a tenzidoldatban mért cseppszámokból?
5. A makroemulziók termodinamikai vagy kinetikai állandósággal bírnak? Milyen anyagokkal lehet megnövelni a stabilitásukat?
6. Milyen típusú emulziókat ismer?
7. Hogyan függ az emulgeátorok hidrofilitásától / hidrofóbitásától az emulzió jellege?
8. Miért változik meg a Na-szappannal stabilizált emulziók jellege, elegendő mennyiségű Ca(II)-só oldat hozzáadása után?
9. Hogyan lehet meghatározni az emulziók jellegét? Ismertesse a tárgyalt módszerek lényegét.
10. Mekkora a cseppszáma annak a vizsgált folyadéknak, ami az 5 cm^3 -es térfogatú Donnan-pipettából 3 mm -es sugarú, szabályos gömb alakú cseppek formájában távozik?
11. Négytagú oldatsorozatot szeretnénk készíteni, melynek az első eleme 5 , az utolsó pedig 25 mM koncentrációjú, és a négy oldat koncentrációjának logaritmusos egyenletes eloszlású. Mekkora legyen a második és a harmadik oldat mM-ban kifejezett koncentrációja?
12. A rendelkezésre álló 100 cm^3 térfogatú 300 mM -os NaDS oldatból 250 cm^3 térfogatú 18 mM -os oldatot kell készítenünk hígítással. Hogyan készítjük el az oldatot?