

УДК 661.185.1-148

Физико-химия высококонцентрированных фторированных эмульсий

М.-Ж. Стебе, В. Г. Бабак

МАРИ-ЖОЗЕ СТЕБЕ (MARIE-JOSE STEBE) — доктор философии по химии (PhD), старший научный сотрудник Национального центра научных исследований Франции (CNRS), руководитель группы физико-химии коллоидов Естественного факультета Университета Анри Пуанкаре (Вандевр-ле-Нанси, Франция). Область научных интересов: самоорганизующиеся молекулярные системы, фторированные ПАВ, высококонцентрированные эмульсии, мезопористые материалы. E-mail stebe@lesoc.uhp-nancy.fr

ВАЛЕРИЙ ГЕОРГИЕВИЧ БАБАК — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: физико-химическая механика коллоидных систем, термодинамика межфазных явлений и микроскопических жидких пленок, линейное натяжение, высококонцентрированные эмульсии, нано- и микрокапсулирование биологически-активных веществ.

119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, тел. (499)135-07-32, факс (499)135-50-85),
E-mail babak@ineois.ac.ru

Введение

Высококонцентрированные эмульсии относятся к дисперсным системам типа жидкость/жидкость, в которых жидкие капельки иммобилизованы и образуют в зонах контактов микроскопические жидкие пленки дисперсионной среды. Объемная доля дисперсной фазы φ_v в таких эмульсиях выше ~0,8 и может достигать значений, близких к единице (~0,99), жидкие капельки сильно деформированы и принимают полиэдрическую форму (рис. 1). Жидкая дисперсионная среда образует в этих эмульсиях трехмерную сетку сообщающихся микроскопических жидких пленок и напоминает структуру пены, что оправдывает их другое название — двухжидкостные пены. Благодаря высоко развитой внутренней поверхности, образованной как жидкими пленками, так и облас-

тями Плато, эти системы проявляют динамическую вязкоэластичность. Модуль упругости G таких эмульсий зависит от частоты ω деформирования и может достигать значений порядка 10^2 — 10^4 Па в области частот $\omega = 0,01$ —1 Гц [1—3]. Это свойство объясняет другое название таких эмульсий — эмульсии-гели [1, 4—7].

Высококонцентрированные эмульсии находят применение в различных областях промышленности [8, 9], в том числе в пищевой (соусы, кремы, десерты), косметической и фармацевтической [10] (кремы от загара, пролонгированное выделение биоактивных веществ) [1, 11, 12], такие эмульсии используют для экстракции антибиотиков, загрязнений [13] и т.д.

Устойчивость концентрированных эмульсий к разрушению (коалесценции и последующему расслоению на макроскопические фазы) тесно связана с типом микроэмульсионных фаз, которые ПАВ образуют в дисперсионной среде [1, 4, 14—16]. Прямые эмульсии типа масла в воде (м/в) имеют в качестве дисперсионной среды микроэмульсию типа м/в, в то время как обратные эмульсии вода/масло (в/м) содержат микроэмульсию типа в/м в непрерывной фазе [13]. Достаточно устойчивые эмульсии-гели могут существовать только при температурах, которые отличаются по крайней мере на 10—20 °С от температуры инверсии фаз (PIT) [1, 17]. Неустойчивость таких эмульсий вблизи PIT связана с чрезвычайно низким межфазным натяжением микроэмульсий [18, 19]. Согласно представлениям о термо-

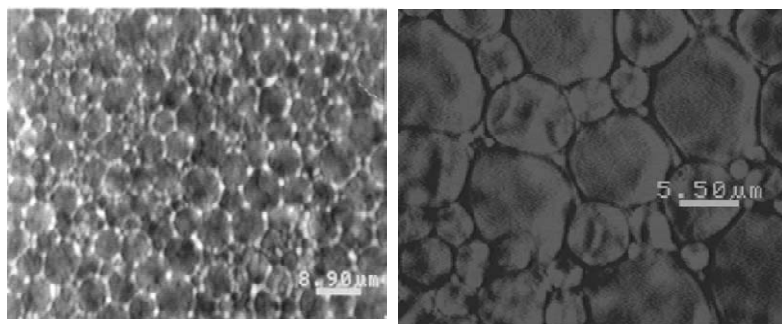


Рис. 1. Фотографии высококонцентрированных обратных фторированных эмульсий

флуктуационном механизме разрушения жидких пленок в результате возникновения «дырок» критического размера [20—23], низкое межфазное натяжение отвечает низкому значению энергии активации образования таких «дырок», т.е. быстрой коалесценции капелек эмульсии.

Зависимость силы адгезии между капельками от физико-химических параметров (концентрации ПАВ C_S , размера каплей R и др.) является критической. Это означает, что притяжение между капельками и, следовательно, пластические свойства эмульсий сильно возрастают по мере приближения указанных параметров к некоторым критическим значениям. Столь необычное реологическое поведение эмульсий невозможно описать в рамках теории ДЛФО, оно связано с вытеснительным осмотическим давлением, которое оказывают мицеллы ПАВ на жидкие капельки [23, 24]. Таким образом, сила адгезии между капельками эмульсии определяется не только молекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами притяжения в области микроскопических жидких пленок [25—27], но и структурными свойствами микроэмульсий, влияющими на вытеснительный осмотический эффект.

В данной статье представлен обзор результатов, полученных в совместных исследованиях двух лабораторий в области физико-химии (устойчивости и реологии) обратных высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных неионными (в том числе, фторированными) ПАВ.

Экспериментальная часть

Вещества

Была использована серия фторированных ПАВ со структурой типа $C_mF_{2m+1}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_n$ ОН (в дальнейшем обозначаются как $C_m^F\Sigma E_n$). Эти ПАВ высокой чистоты (>98%) были специально синтезированы в Национальном институте прикладных исследований (IRCHA, Франция), согласно методу, описанному Камбоном и др. [28]. Образцы ПАВ ($C_8^F\Sigma E_2$, $C_6^F\Sigma E_2$ и $C_6^F\Sigma E_3$) использовали для получения обратных фторированных высококонцентрированных эмульсий типа м/в на основе перфтордекалина (Sigma Aldrich).

Методы

Обратные фторированные эмульсии с объемным содержанием дисперсной

фазы $\varphi_v = 0,90—0,95$ и отношением масло/ПАВ $r_0 = 2,3$ были получены согласно методу, описанному в [2, 3]. Средний радиус капелек определяли по малоугловому рентгеновскому рассеянию [2, 3]. Низкое и сверхнизкое межфазное натяжение измерялось методом вращающейся капли с помощью прибора (Texas University) [24]. Реологические параметры высококонцентрированных эмульсий (модуль эластичности G , предельное напряжение сдвига τ^* и предельная деформация ϵ_{max}) измерялись методом конус—плоскость с помощью реометра Carri-Med CSL500 [3].

Устойчивость высококонцентрированных эмульсий

Подробный обзор методов получения высококонцентрированных эмульсий и их свойств дан в нашей статье [23]. Рассмотрим влияние основных физико-химических параметров на устойчивость высококонцентрированных эмульсий.

Тонкие жидкие пленки, образующиеся в области контакта между капельками в эмульсиях-гелях, имеют структуру бислоевых мембран (рис. 2). Пленка типа м/в/м образуется между двумя капельками масла в воде, ее толщина h_f относительно велика и определяется стерическими факторами, в частности отталкиванием между достаточно объемными оксиэтильными группами гидрофильных хвостов ПАВ (рис. 2а).

Устойчивые эмульсии типа м/в образуются при температурах ниже PIT и непрерывная дисперсионная сре-

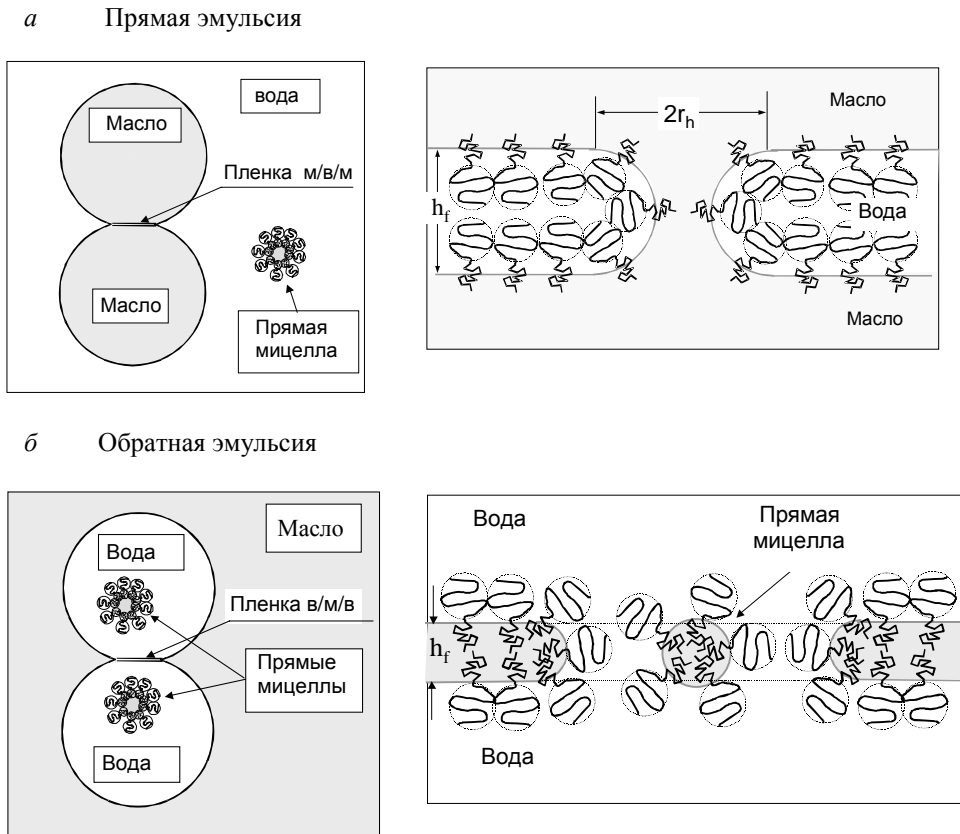


Рис. 2. Схема разрушения тонких жидких пленок в прямой (а) и обратной (б) эмульсии

да в них — раствор набухших прямых мицелл (L_1), в то время как устойчивые прямые эмульсии типа м/в образуются при температурах выше РИТ и имеют в качестве непрерывной фазы раствор набухших обратных мицелл (L_2). При повышении температуры наблюдается фазовый переход $L_1 \rightarrow L_2$, который сопровождается изменением спонтанной кривизны монослоя ПАВ, образующего мицеллы, от выпуклой к вогнутой по отношению в водной фазе [18, 29]. При температуре, равной РИТ, спонтанная кривизна монослоев равна нулю, и межфазное натяжение принимает минимальное значение (рис. 3). Причина этого эффекта, теория которого к настоящему времени до конца не ясна, связана, согласно представлениям Хейлфриха [30], с влиянием эластичности монослоев ПАВ на свободную межфазную энергию в эмульсионных системах [18, 19, 31, 32].

Увеличение температуры при приближении к РИТ уменьшает растворимость ПАВ в воде из-за снижения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) молекулы, что приводит к большему погружению монослоя в масляную фазу и, следовательно, к уменьшению толщины пленки h_f (рис. 2б). В результате снижается устойчивость эмульсионных пленок к прорыву. Таким образом, ГЛБ молекул, зависящий от их молекулярного строения, влияет на толщину эмульсионных пленок h_f и, следовательно, на устойчивость эмульсий к коалесценции [33—35].

Жидкие пленки термодинамически неустойчивы из-за избытка межфазной свободной энергии. Тем не менее, они могут существовать длительное время, так как для их прорыва требуется энергия активации. В состоянии такого квазиравновесного состояния жидкая пленка может быть представлена как двумерная система с флуктуирующими дырками, распределение которых по размеру (радиусу r_h) определяется Больцмановским законом $\exp(-W_h/kT)$, где W_h — энергия образования дырки радиуса r_h . Такие дырки постоянно возникают и исчезают во времени вплоть до того момента, пока не

возникнет дырка критического размера r_h^* , разрывающая пленку. Соответствующая энергия образования такой дырки W^* является энергией активации прорыва жидкой пленки. Описанный сценарий лежит в основе всех т.н. «дырочных» теорий термофлуктуационного разрушения жидких мембран [36, 37]. Различие между этими теориями заключается в способе расчета свободной энергии W_h и в предположениях относительно кинетики образования дырок.

В рамках «мембранной» модели тонких жидких пленок [38] мембрана представляется как двумерное образование нулевой толщины, но с конечными значениями поверхностной плотности массы, свободной энергии и энтропии. Энергия образования дырки радиуса r_h может быть выражена в функции натяжения мембраны (пленки) γ_f и линейного натяжения κ_f [39, 40] в виде:

$$W_h = 2\pi r_h \kappa_f - \pi r_h^2 \gamma_f \quad (1)$$

Напомним, что натяжение мембраны γ_f связано с межфазным натяжением γ_s в пленке толщины h_f выражением $\gamma_f = 2\gamma_s + \Pi h_f$, где Π — расклинивающее давление, определяемое различными силами (молекулярными, электростатическими и стерическими), действующими в пленке. При механическом равновесии имеет место равенство $\Pi = P_c$ [41, 42], где P_c — капиллярное давление в жидкой капельке. Межфазное натяжение $\gamma_s = \gamma_0 + \frac{1}{2} \Delta\Omega(h_f)$ зависит от толщины пленки h_f , где свобод-

ная энергия взаимодействия в пленке $\Delta\Omega(h_f) = \int_{h_f}^{\infty} \Pi(h) dh$

и γ_0 — межфазное натяжение плоской свободной поверхности. Из условия $\partial W_h / \partial r_h |_{T, \mu_i} = 0$ определяют критический радиус дырки $r_h^* = \kappa_f / \gamma_f$, а также энергию активации прорыва пленки

$$W^* = \pi \kappa_f^2 / \gamma_f \quad (2)$$

Следует отметить, что, согласно Гиббсу [43], линейное натяжение определяется величиной избытка свободной энергии на единицу длины периметра дырки в мембране. В отличие от межфазного натяжения, которое всегда положительно, линейное натяжение κ_f может быть как положительным, так и отрицательным, а также равным нулю. При положительном κ_f возникает сопротивление увеличению размера дырки, что является причиной возникновения энергетического барьера, препятствующего прорыву мембраны. Отрицательное и нулевое значения линейного натяжения отвечают термодинамической неустойчивости мембраны, поскольку условие $W_h \leq 0$ делает дырки любого размера r_h критическими. Таким образом, устойчивость жидких пленок определяется величиной и знаком линейного натяжения κ_f . Несмотря на трудности получения точного выражения для линейного натяжения κ_f (подробное обсуждение этой проблемы дано в работе [41]), тем не менее на качественном уровне удастся предсказать изменение κ_f в функции физико-химических параметров.

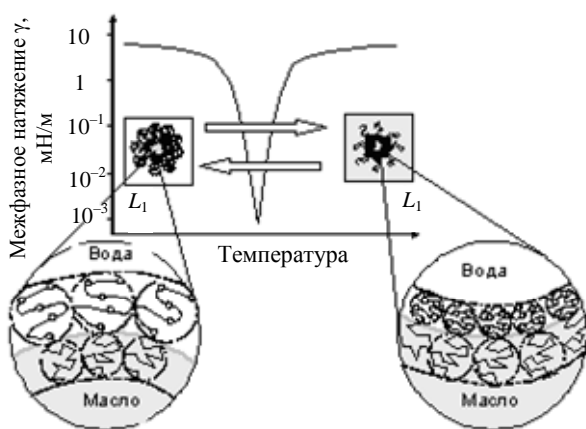


Рис. 3. Структурные изменения в микроэмульсиях при фазовом переходе $L_1 \rightarrow L_2$ в области РИТ

Оценка линейного натяжения может быть проведена на основе следующего рассмотрения. С учетом геометрии дырки (рис. 2а), площадь поверхности края дырки по ее периметру приблизительно одинакова, что приводит к следующему выражению для соответствующего избытка свободной энергии $\Delta\Omega_h \cong A_h \cong \pi^2 h_f r_h \gamma_h$, где γ_h — межфазное натяжение поверхности края дырки. Следовательно, линейное натяжение равно $\kappa_f \cong \Delta\Omega_h / 2\pi r_h \cong h_f \gamma_h$, что позволяет согласно уравнению (2) оценить энергию активации как $W^* \cong \pi h_f^2 \gamma_h^2 / \gamma_f$. Пренебрегая молекулярным притяжением в пленке, т.е. полагая $\Pi \cong 0$, мы получаем в этом приближении выражения

$$\gamma_f \cong 2\gamma_0 \quad (3)$$

$$W^* \cong h_f^2 \gamma_h^2 / \gamma_0 \quad (4)$$

Спонтанная кривизна H_0 межфазного слоя в пленке типа м/в/м (рис. 2а) приблизительно равна кривизне набухших мицелл фазы L_1 . Эта кривизна положительна и приблизительно равна $1/h_f$. В момент образования дырки ее поверхность характеризуется двумя главными радиусами кривизны, один из которых отрицательный (по отношению к водной фазе) $H_1 = -2/h_f$, а другой положительный $H_2 = +1/r_h$. Средний радиус кривизны $H = (H_1 + H_2)/2$ изменяется от положительного до отрицательного значения с ростом радиуса дырки (H становится отрицательным для $r_h > h_f/2$). Это означает, что межфазное натяжение γ_h стенки дырки равно межфазному натяжению γ_0 плоской поверхности при $r_h = h_f/2$, и может превышать γ_0 для $r_h > h_f/2$.

Для иллюстрации высокой устойчивости к прорыву пленок типа м/в/м в области температур ниже РИТ достаточно положить $\gamma_h \cong \gamma_0$ для дырок вблизи их критического размера, что приводит выражение (4) к виду $W^* \cong h_f^2 \gamma_0$. Полученное выражение для энергии активации прорыва пленки совпадает с аналогичным выражением, вытекающим из теории Фриза [36]. Для толщин пленок $h_f \sim 10$ нм и $\gamma_0 \sim 1$ мН/м выражение для энергии активации их прорыва становится по порядку величины равным $W^* \sim 50$ кТ, что отвечает весьма устойчивым пленкам. В этих условиях, прямые эмульсии типа м/в вполне устойчивы к разрушению.

С другой стороны, в жидких пленках типа в/м/в, которые образуются при температуре ниже РИТ между капельками воды в масле (рис. 2б), возникающие термофлуктуационно дырки неустойчивы при любом значении их радиуса r_h , что приводит к необратимому росту радиуса дырок и прорыву пленок. Действительно, средний радиус кривизны поверхности возникшей дырки всегда положителен и по порядку величины равен спонтанной кривизне $H_0 \cong 1/h_f$. Из этого вытекает, что межфазное натяжение γ_h близко к минимальному значению γ_{\min} . Соответствующая энергия, необходимая для образования этой дырки, весьма мала (т.к. $\gamma_{\min} \ll \gamma_0$)

$$W^* \cong h_f^2 \gamma_{\min}^2 / \gamma_0 \quad (5)$$

и коалесценция капелек будет неизбежной. Этим объясняется, почему обратные эмульсии неустойчивы при температурах ниже РИТ.

Выражение для межфазного натяжения γ_h как функции спонтанной кривизны монослоев, полученное в теории Стрея [18], было использовано Кабальновым и Веннерстремом [21], для объяснения различия в устойчивости жидких пленок типа в/м/в и м/в/м. Разработанная нами модель [23] основана на учете двух основных параметров: межфазного натяжения γ_h искривленного монослоя ПАВ и толщины h_f жидкой пленки. Предполагается, что молекулы ПАВ втягиваются в фазу, по отношению к которой спонтанная кривизна мицелл ПАВ является выпуклой. В результате этого толщина жидких пленок h_f различного типа неодинакова, что влияет на их устойчивость.

Сформулируем основные выводы относительно устойчивости жидких пленок и высококонцентрированных эмульсий, которые вытекают из нашей модели.

1. Устойчивость эмульсий-гелей зависит от РИТ системы. Она увеличивается с ростом РИТ для прямых эмульсий (м/в) и уменьшается для обратных эмульсий (в/м). С ростом межфазного натяжения увеличивается энергия активации W^* коалесценции капелек.

2. Для гомологического ряда ПАВ, с учетом, что толщина пленки возрастает при увеличении размера гидрофильной части и, следовательно, гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) молекул ПАВ, устойчивость эмульсий типа м/в увеличивается с ростом ГЛБ, и *vice versa*.

3. Увеличение концентрации ПАВ приводит к росту концентрации мицелл в непрерывной фазе. Следовательно, увеличивается вытеснительное осмотическое давление $\Pi_{\text{осм}}$, которое прижимает друг к другу капельки и увеличивает площадь a_f жидких пленок [23].

4. При использовании фторированных ПАВ возрастает латеральная когезия между молекулами, что приводит к увеличению жесткости монослоев и значительно повышению устойчивости эмульсий-гелей по сравнению с углеводородными системами [1, 44—46].

Физико-химическая механика высококонцентрированных эмульсий

Реологическая модель эмульсий-гелей. Как следует из многочисленных экспериментов, модуль упругости при сдвиге G эмульсий-гелей пропорционален отношению γ_0/R [47—49]. Общепринятым [10, 50] является описание упругих свойств полидисперсных эмульсий-гелей с помощью эмпирической формулы Принсена [51]:

$$G = C(\gamma_0/R)\phi_v^{1/3}(\phi_v - \phi_c) \quad \phi_c < \phi_v < 1 \quad (6)$$

где ϕ_v — объемная доля дисперсной фазы, $C = 1,77$ и $\phi_c = 0,74$. В частности, предельное значение $G_{\text{макс}} \cong 0,5(\phi_c/R)$, отвечающее $\phi_v \rightarrow 1$, совпадает с соответствующей формулой для сухих пен [49]. Эмпирическая формула Принсена (6) удовлетворительно описывает влияние экспериментально определяемых параметров ϕ_c , R и ϕ_v на модуль упругости G в области относитель-

но больших частот деформации для т.н. неадгезивных, или неструктурированных эмульсий. В таких эмульсиях отсутствуют заметные силы притяжения между жидкими капельками, и в отсутствие внешнего сжимающего давления эмульсии неограниченно набухают в дисперсионной среде и диспергируют на отдельные капельки.

В отличие от этих эмульсий, в адгезивных, или структурированных эмульсиях имеет место синерезис, т.е. вытеснение дисперсионной среды из объема эмульсии в результате действия внутренних сжимающих сил, действующих между жидкими капельками. Даже в отсутствие внешнего сжимающего давления между жидкими капельками образуется заметный контактный угол, величина которого определяется как молекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами притяжения в микроскопических жидких пленках, так и нескомпенсированным осмотическим давлением мицелл в дисперсионной среде [23]. Для адгезивных эмульсий характерен предел пластической прочности τ^* даже в области относительно низких скоростей деформации, который пропорционален силе адгезии f_a^* между капельками эмульсии. С ростом предела пластической прочности τ^* , т.е. с ростом силы адгезии f_a^* между жидкими каплями увеличивается линейная деформация ϵ_{\max} эмульсии.

Нами предложена реологическая модель высококонцентрированных адгезивных эмульсий, основанная на представлениях физико-химической механики. Эта модель позволяет связать макроскопические свойства таких эмульсий, например, τ^* и ϵ_{\max} с адгезионными силами f_a^* , действующими между жидкими капельками [23, 24].

В основу этой модели положены следующие допущения (рис. 4).

1. Действующее в эмульсиях-гелях растягивающее напряжение σ_{zz} , будучи непрерывной макроскопической величиной, на микроскопическом уровне является дискретной величиной. Это напряжение распределено по областям контактов между капельками и может быть представлено как ансамбль контактных (адгезионных) сил f_a , действующих между капельками. В первом приближении можно допустить, что σ_{zz} распределено равномерно по всем контактам между капельками, которые

образуют структуру геля

$$\sigma_{zz} = n_{\Sigma} f_a \quad (7)$$

где n_{Σ} — число контактов на единицу площади предполагаемой поверхности разрушения.

2. Деформация каждой капельки является упругой (т.е. подчиняется закону Гука):

$$f_a = K\Delta \text{ и } \sigma_{zz} = E\epsilon \quad (8)$$

где K — коэффициент «жесткости» капельки (которая рассматривается как пружина) и $\epsilon = \Delta/2R$ — растягивающая деформация. Было показано [21], что для небольших деформаций капелек этот коэффициент «жесткости» K является линейной функцией межфазного натяжения γ_0

$$K \cong 2\pi\gamma_0 \quad (9)$$

Используя геометрическую модель для высококонцентрированных эмульсий Принсена, можно выразить величину n_{Σ} в виде [21]:

$$n_{\Sigma} = S(\varphi_v)/(2R)^2 \quad (10)$$

где $S(\varphi_v) = C\varphi_v^{1/3}(\varphi_v - \varphi_c)$, $C = 1,77$ и $\varphi_c = 0,74$ для полидисперсных эмульсий. Учитывая известное соотношение $E \cong 3G$, получаем:

$$G = 1,77(\gamma_0/R)\varphi_v^{1/3}(\varphi_v - \varphi_c) \quad (11)$$

Полученное выражение практически совпадает с формулой Принсена (6).

Таким образом, предложенная нами модель описывает экспериментально наблюдаемую пропорциональную зависимость G от (γ_0/R) , хотя эта зависимость не была постулирована заранее, как это было сделано при выводе формулы Принсона [51]. Из формулы (7) можно выразить предел текучести (прочность на отрыв) σ_b в функции средней силы адгезии f_a^* между капельками

$$\sigma_b = n_{\Sigma} f_a^* \quad (12)$$

С другой стороны, сила адгезии между двумя жидкими частицами радиуса R связана со свободной энергией адгезии $\Delta_{ad}\Omega$ выражением [25, 52]:

$$f_a^* \cong \pi R \Delta_{ad}\Omega \quad (13)$$

Оценка величины $\Delta_{ad}\Omega$ может быть осуществлена на основании изотермы расклинивающего давления $\Pi(h)$, действующего в жидкой пленке толщиной h_f [25—27] (рис. 3):

$$\Delta_{ad}\Omega \cong \int_{h_f}^{\infty} \Pi(h) dh \quad (14)$$

В случае эмульсий, стабилизированных неионными ПАВ, свободная энергия адгезии определяется преимущественно молекулярной составляющей расклинивающего давления $\Pi_{mol}(h)$ и нескомпенсированным осмотическим давлением $\Pi_d(h)$. Суще-

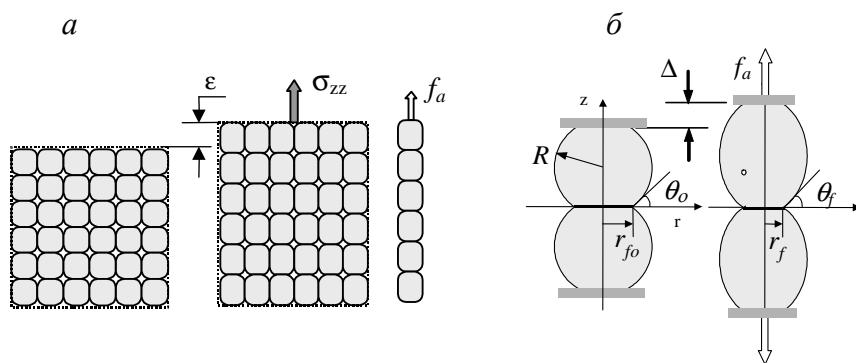


Рис. 4. Растягивающая деформация высококонцентрированной эмульсии (а) и отдельной капельки (б)

вание последнего связано с присутствием мицелл в непрерывной фазе. Термодинамическое описание влияния вытеснительного осмотического эффекта на силу адгезии между двумя жидкими капельками дано в [23, 24].

Свободная энергия адгезии $\Delta_{ад}\Omega$ связана с контактным углом θ_f , радиусом пленки r_f и линейным натяжением κ_f выражением [53]: $\Delta_{ад}\Omega = 2\gamma_o(\cos\theta_f - 1) - \kappa_f/r_f$. Для капель не слишком малого размера член κ_f/r_f много меньше по сравнению с $\Delta_{ад}\Omega$, что позволяет записать приближенное равенство [39]:

$$\Delta_{ад}\Omega \cong 2\gamma_o(\cos\theta_f - 1) \quad (15)$$

Разлагая правую часть (15) в ряд, получаем $\Delta_{ад}\Omega \cong -\gamma_o\sin^2\theta_f$, и выражение (13) может быть записано в окончательном виде

$$f_a^* \cong -\pi R\gamma_o\sin^2\theta_f \quad (16)$$

в котором условие $f_a < 0$ отвечает силам притяжения.

С учетом уравнений (10), (12), (13) и (16), выражение для предела прочности высококонцентрированных эмульсий $\sigma_b \cong n_s f_a^*$ можно переписать в виде [23, 24]:

$$\sigma_b \cong |f_a^*| \frac{S(\varphi_v)}{(2R)^2} \cong \frac{\Delta_{ад}\Omega}{R} S(\varphi_v) \cong \frac{\gamma_o}{R} \sin^2\theta_f S(\varphi_v) \quad (17)$$

Значение полученного результата заключается в том, что на его основе удастся оценить предел прочности σ_b для высококонцентрированных эмульсий путем измерения контактного угла θ_f в жидких пленках, или по теоретической оценке величины свободной энергии адгезии $\Delta_{ад}\Omega$. И наоборот, результаты измерения σ_b позволяют рассчитать свободную энергию адгезии $\Delta_{ад}\Omega$ и среднюю силу адгезии между жидкими капельками в таких эмульсиях.

Что касается предела эластических деформаций $\epsilon_{макс}$ для эмульсий-гелей, то эта величина может быть выражена с помощью уравнений (8), (9), (12) и (13)

$$\epsilon_{макс} = \frac{f_a^*}{4\pi R\sigma_o} \cong \frac{\Delta_{ад}\Omega}{4\gamma_o} \cong -\frac{1}{4} \sin^2\theta_f \quad (18)$$

Таким образом, на основе термодинамического рассмотрения удастся выразить предел эластической деформации $\epsilon_{макс}$ через контактный угол θ_f в жидких пленках эмульсии [24]. Отметим, что величина $\epsilon_{макс}$, которая является макроскопическим параметром эмульсий-гелей, совпадает с «параметром адгезивности» $v_{ад} =$

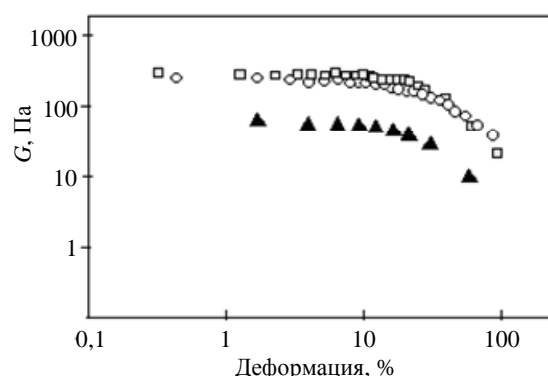


Рис. 5. Влияние молекулярной структуры фторированных ПАВ на упругие свойства обратных эмульсий-гелей:

$\varphi_v = 0,95$; $R = 2,3$ мкм; $T = 20$ °С; \square — $C_8^F\Sigma E_2$; \circ — $C_6^F\Sigma E_2$; \blacktriangle — $C_6^F\Sigma E_3$

$\Delta_{ад}\Omega/\gamma_o$ жидких капель, который используется в термодинамике жидких пленок [54].

Применение реологической модели к обратным фторированным эмульсиям

Реологические измерения, проведенные с обратными фторированными высоко-концентрированными эмульсиями (ВКЭ) (рис. 5), показывают, что модуль упругости G весьма чувствителен к гидрофильности ПАВ, используемых в качестве стабилизаторов таких эмульсий (табл.). Следует отметить, что добавление только одного оксиэтильного звена к гидрофильной группе ПАВ приводит к снижению модуля упругости G от ~250 до ~100 Па. Одновременно, область линейности деформаций этих эмульсий (рис. 6) заметно сужается, поскольку предел упругой деформации $\epsilon_{макс}$ снижается с 14 до 9%. В обоих случаях, средний размер капель эмульсии был практически одинаковым и составлял 2 мкм.

Уменьшение G с ростом гидрофильности ПАВ, по видимому, связано со снижением межфазного натяжения γ_o с ростом РИТ системы [15]. Это с очевидностью вытекает из рис. 3, с учетом того, что РИТ для указанных в таблице ПАВ находится в отрицательной области температур, и с повышением температуры межфазное натяжение γ_o таких ПАВ увеличивается [1, 4]. Таким образом, при смещении РИТ вправо с ростом гидрофильности ПАВ при постоянной температуре величина γ_o уменьшается.

Таблица

Влияние молекулярной структуры фторированных ПАВ на реологические свойства обратных эмульсий-гелей

ПАВ	ГЛБ (по Гриффину)	Межфазное натяжение γ_o , мН/м	Модуль упругости G , Па	Предел пластической прочности τ^* [Па]	Предел упругой деформации $\epsilon_{макс}$ [%]
$C_8^F\Sigma E_2$	3,4	0,8	250	35	14
$C_6^F\Sigma E_2$	4,1	0,6	270	24	9
$C_6^F\Sigma E_3$	5,4	0,4	80	3	3

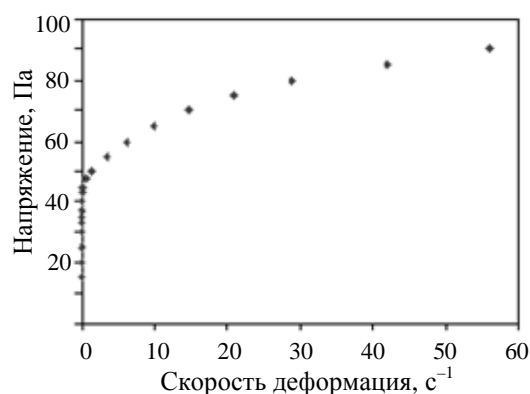


Рис. 6. Кривая течения для системы $C_8^F\Sigma E_2$ /перфтордекалин/вода:

$\varphi_v = 0,95$; $R = 2,3$ мкм; $T = 20$ °С

Однако, как следует из таблицы, относительный эффект снижения модуля G с ростом гидрофильности (ГЛБ) ПАВ значительно превышает снижение величины γ_0 (или γ_0/R). По-видимому, другие факторы, такие, например, как свободная энергия адгезии капель $\Delta_{ад}\Omega$, более существенно влияют на G . Такое предположение тем более оправдано, что с ростом ГЛБ ПАВ наблюдается сильное снижение предельного напряжения τ^* и деформации ϵ_{\max} , которые, как уже отмечалось ранее (см. уравнения (11) и (18)), весьма чувствительны к $\Delta_{ад}\Omega$. Причина снижения $\Delta_{ад}\Omega$ с ростом гидрофильности ПАВ не вполне понятна. Это может быть связано с термодинамическими причинами, такими как увеличение толщины пленки h_f , что приводит к снижению контактного угла θ_f в жидких пленках. Другое альтернативное объяснение может заключаться в снижении вытеснительного осмотического давления из-за уменьшения числа мицелл, ответственных за сжатие капель. Последнее объяснение основано на том, что рост ГЛБ ПАВ приводит к снижению спонтанной кривизны монослоя и росту числа агрегации ПАВ в таких мицеллах, и следовательно, уменьшает концентрацию мицелл и вызываемое ими осмотическое давление.

Интересно отметить, что с ростом температуры предел упругой деформации ϵ_{\max} эмульсии-геля, стабилизированной фторированным ПАВ $C_8^F\Sigma E_2$, быстро снижается от ~23% до 5% (рис. 7). Это снижение ϵ_{\max} может быть объяснено снижением гидрофильности ПАВ с ростом температуры (дегидратация гидрофильных оксиэтильных хвостов), что, как уже отмечалось, уменьшает свободную энергию адгезии $\Delta_{ад}\Omega$ с указанными выше последствиями для реологического поведения таких эмульсий.

Выводы

В данной статье представлен обзор работ, полученных в результате совместных исследований двух лабораторий в области физико-химии (устойчивости и реологии) высококонцентрированных фторированных

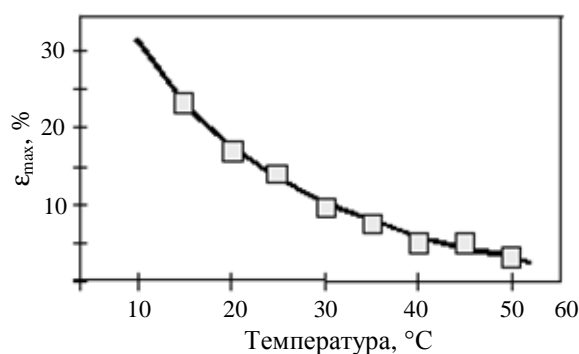


Рис. 7. Влияние температуры на предел упругой деформации ϵ_{\max} обратной фторированной эмульсии-геля, стабилизированной $C_8^F\Sigma E_2$

эмульсий, стабилизированных неионными (в том числе, фторированными) ПАВ.

Термодинамика микроскопических эмульсионных пленок и модифицированная термофлуктуационная модель их разрушения (прорыва), основанная на представлении о зависимости линейного натяжения от собственной кривизны межфазных слоев ПАВ, позволили объяснить совокупность собственных и известных экспериментальных результатов по влиянию молекулярной структуры ПАВ, а также природы органической и водной фаз на устойчивость к разрушению (расслоению) эмульсий-гелей.

Разработанная термодинамическая теория адгезии капелек эмульсии, учитывающая влияние нескомпенсированного осмотического давления мицелл в непрерывной фазе, объясняет влияние физико-химических параметров на реологические свойства эмульсий.

Работа выполнена при поддержке CNRS и Министерства науки и образования Франции. В. Бабак работал ассоциированным и приглашенным профессором в Университете Анри Пуанкаре г. Нанси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ravey J.C., Stébé M.-J. Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng.ineering Asp. 1994, v. 84, p. 11—31.
2. Langenfeld A., Lequeux F., Stébé M.-J., Schmitt V. Langmuir, 1998, v. 14, p. 6030—6036.
3. Langenfeld A., Schmitt V., Stebe M.-J. J. Colloid and Interface Sci., 1999, v. 218, p. 522—528.
4. Ravey J.C., Stebe M.J. Prog. Colloid & Polymer Sci., 1990, v. 82, p. 218—228.
5. Pons R., Solans C., Stebe M.J., Erra P., Ravey J.C. Ibid., 1992, v. 89, p. 110—113.
6. Solans C., Dominguez J.G., Parra J.L., Heuser J., Friberg S.E. Colloid Polym. Sci., 1988, v. 266, p. 570—574.
7. Fa N., Babak V.G., Stebe M.J. Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Asp., 2004, v. 243. p. 117—125.

8. *Becher P.* Emulsions: Theory and Practice. 2nd Ed. New York: Rheinhold, 1965.
9. *Bampffield A., Cooper J.* In: Encyclopedia of Emulsion Technology. Ed. P. Becher. New York: Marcel Dekker, 1988, p. 381.
10. *Jager-Lézer N., Tranchant J.-F., Alard V., Vu C., Tchoreloff P.C., Grossiord J.-L.* Rheol. Acta, 1998, v. 37, p. 129—138.
11. *Riess J.G., Weers J.G.* Curr. Opinion in Colloid & Interface Sci., 1996, v. 1, p. 652—659.
12. *Rocca S., Garcia-Celma M.J., Caldero G., Pons R., Solans C., Stebe M.J.* Langmuir, 1998, v. 14, p. 6840—6845.
13. *Lye G.J., Stuckey D.C.* Colloid and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Asp., 1998, v. 131, p. 119—136.
14. *Bourrel M., Graciaa A., Schechter R.S., Wade W.H.* J. Colloid Interface Sci., 1979, v. 72, p. 161—163.
15. *Shinoda K., Friberg S.* Emulsions and solubilization. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1986.
16. *Binks B.P.* Langmuir, 1993, v. 9, p. 25—28.
17. *Stebe M.J., Langenfeld A., Celini N.* In: 3eme congr. Mondial de l'emulsion, pp. 1-F/192 2002.
18. *Strey R.B.* Colloid Polym. Sci., 1994, v. 272, p. 1005—1019.
19. *Leitao H., Telo da Gamma M.M., Strey R.D.* J. Chem. Phys., 1998, v. 108, p. 4189—4198.
20. *Deryagin B.V., Prokhorov A.V.* Kolloid. Zhurn., 1982, v. 42, p. 621—628.
21. *Kabalnov A., Wennerström H.* Langmuir, 1996, v. 12, p. 276—292.
22. *Wennerström H., Söderman O., Olsson U., Lindman B.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp., 1997, v. 123—124, p. 13—26.
23. *Babak V.G., Stebe M.-J.* J.D.S.T., 2002, v. 23, p. 1—22.
24. *Babak V.G., Langenfeld A., Fa N., Stebe M.J.* Progr. Colloid Polym. Sci., 2001, v. 118, p. 216—220.
25. *Babak V.G.* Russian Chemical Reviews, 1993, v. 62, p. 703—727.
26. *Babak V.G.* Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Asp., 1998, v. 142, p. 135—153.
27. *Babak V.G.* Colloid and Surfaces, 1987, v. 25, p. 1—24.
28. *Cambon A., Delpuech J.J., Matos L., Serratrice G., Szonyi F.* Bull. Soc. Chim., 1986, v. 6, p. 965.
29. *Davis H.T.* Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp., 1994, v. 91, p. 9—24.
30. *Helfrich W.A.* Z. Naturforsch. C, 1973, Bd. 8, S. 693—705.
31. *Strey R.* Current Opinion in Colloid & Interface Sci., 1996, v. 1, p. 402—410.
32. *Sottman T., Strey R.* J. Chem. Phys., 1997, v. 106, p. 8606—8615.
33. *Babak V.G.* In: Food Colloids. Fundamental of Formulation. Eds. E. Dickinson, R. Miller. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK 2001, p. 91—102.
34. *Babak V.G.* In: 2eme Cong. Mondiale de l'émulsion, CME-97. Bordeaux, 1997, v. 4, p. 221—240.
35. *Kahlweit M., Busse G.* J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, p. 4939—4943.
36. *Vries A.J.d.* Rec. trav. chim., 1958, v. 77, p. 383—399.
37. *Derjagin B.V., Gutop Y.V.* Kolloid. Zhurn., 1962, v. 24, p. 431—437.
38. *Deryaguin B.V., Martynov G.A., Gutop Y.V.* Ibid., 1965, v. 27, p. 357—364.
39. *Babak V.G.* Colloids Surf., 1987, v. 25, p. 205.
40. *Babak V.G.* Russian Chemical Reviews, 1992, v. 61, p. 975—989.
41. *Babak V.G.* Rev. Chem. Eng., 1999, v. 15, p. 157—221.
42. *Babak V.G.* Colloids and Surfaces. A. Physicochem. and Eng. Asp., 1999, v. 156, p. 423—448.
43. *Gibbs J.W.* Themodinamic Works. Moscow-Leningrad: Gostekhizdat, 1950.
44. *Ravey J.C., Stébé M.-J., Sauvage S.* J. Chim. Phys., 1994, v. 91, p. 259—292.
45. *Ravey J.C., Stébé M.-J., Sauvage S.* Colloids Surf. A, 1994, v. 91, p. 237—257.
46. *Rocca S., Stebe M.-J.* J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, p. 10490—10497.
47. *Mason T.G., Lacasse M.-D., Grest G.S., Levine D., Bibette J., Weitz D.A.* Phys. Rev. E, 1997, v. 56, p. 3150—3166.
48. *Princen H.M., Kiss A.D.* J. Colloid Interface Sci., 1986, v. 112, p. 427—437.
49. *Stamenovic D.* Ibid., 1991, v. 145, p. 255—259.
50. *Taylor P.* Colloid Polym Sci., 1996, v. 274, p. 1061—1071.
51. *Princen H.M.* Langmuir, 1986, v. 2, p. 519—524.
52. *Babak V.G.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, v. 89, p. 4059—4068.
53. *Feijter J.A.d., Vrij A.* J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 1972, v. 37, p. 9—22.
54. *Babak V.G.* Colloids and Surfaces. A. Physicochem. and Eng. Asp., 1987, v. 28, p. 123—134.