

Высококонцентрированные эмульсии.

Физико-химические принципы получения и устойчивость

В.Г.Бабак

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (495) 135-5085*

Критически проанализированы теоретические и экспериментальные работы по исследованию высококонцентрированных эмульсий. Рассмотрены представления о взаимосвязи между устойчивостью эмульсий, стабилизированных поверхностно-активными веществами, и свойствами микроэмульсионных фаз, образующихся в тройных системах поверхностно-активное вещество – вода – масло. Приведены эмпирические правила и критерии, с помощью которых можно прогнозировать тип и устойчивость эмульсий. Обсуждены физико-химические факторы, определяющие устойчивость эмульсионных пленок к прорыву.

Библиография — 186 ссылок.

Оглавление

I. Введение	729
II. Эмпирические правила, предсказывающие тип и устойчивость эмульсий	731
III. Физико-химические факторы, определяющие устойчивость эмульсионных пленок к прорыву	740
IV. Заключение	752

I. Введение

Высококонцентрированные эмульсии (ВКЭ), или эмульсии с высоким содержанием внутренней дисперсной фазы,^{1–12} получили широкое практическое применение, особенно в пищевой промышленности, косметологии и медицине.^{7, 8, 13–20} Их также используют для экстракции антибиотиков и поллютантов;²¹ при синтезе мезо- и микропористых неорганических материалов,²² микрочастиц оксидов неорганических материалов,²³ микроячеистых материалов,²⁴ взрывчатых веществ,²⁵ высокопористых полимерных материалов и пенопластов;^{10, 26–28} в качестве альтернативной реакционной среды при химическом и ферментативном каталитическом синтезе различных соединений.^{29–31}

В отличие от разбавленных или простых концентрированных эмульсий, в которых микроскопические (либо субмикроскопические) капельки жидкой дисперсной фазы участвуют в броуновском движении, в высококонцентрированных эмульсиях жидкие капельки иммобилизованы и образуют микроскопические эмульсионные пленки в области контактов (рис. 1). Объемное содержание жидкой дисперс-

В.Г.Бабак. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН.
Телефон: (499)135–0732, e-mail: babak@ineos.ac.ru
Область научных интересов: межфазные явления в коллоидных и высокомолекулярных системах, нано- и микрокапсулирование биологически активных веществ.

Дата поступления 31 марта 2008 г.

ной фазы (φ) в таких эмульсиях превышает 75–80% (что отвечает плотной случайной упаковке частиц в полидисперсных системах глобулярного типа ^{9, 32}) и может достигать 99% для устойчивых к разрушению эмульсий. Непрерывная жидкая фаза в ВКЭ составляет всего несколько объемных процентов и сосредоточена в виде жидких пленок и каналов Плато в промежутках между сильно деформированными капелками. Это позволяет рассматривать такие эмульсии как «двухжидкостные пены».^{33–35}

В определенных условиях ВКЭ могут проявлять вязко-эластические и пластические свойства, характерные для физических гелей, этим объясняется их другое название — «эмульсии-гели». ^{36–39} Возникновение свойств геля у таких эмульсий связано с так называемым золь – гель-переходом при изменении физико-химических условий (температуры, концентрации ПАВ или соли и др.). В результате резко увеличиваются силы адгезии между жидкими каплями, и, как следствие, происходит объемное сжатие и проявляется синергизм свойств эмульсий. ⁴⁰ В связи с этим гелеобразные эмульсии называют «сжимающимися», ^{41–43} или «адгезивными», ^{44, 45} в отличие от жидкоподобных «несжимающихся», или «неадгезивных». В отечественной литературе такие эмульсии называют соответственно «структурированными» и «неструктурированными». ^{46, 47} Известны также и другие названия: углеводородные гели, ⁴⁸ афроны ^{21, 33} либо просто высококонцентрированные эмульсии. ^{5, 16, 49–54} Сведения о свойствах ВКЭ можно найти в обзорах ^{40, 55–57}.

Для получения устойчивых к расслоению высококонцентрированных эмульсий используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые выбирают на основе различных критериев. Наиболее часто используют правило Банк-

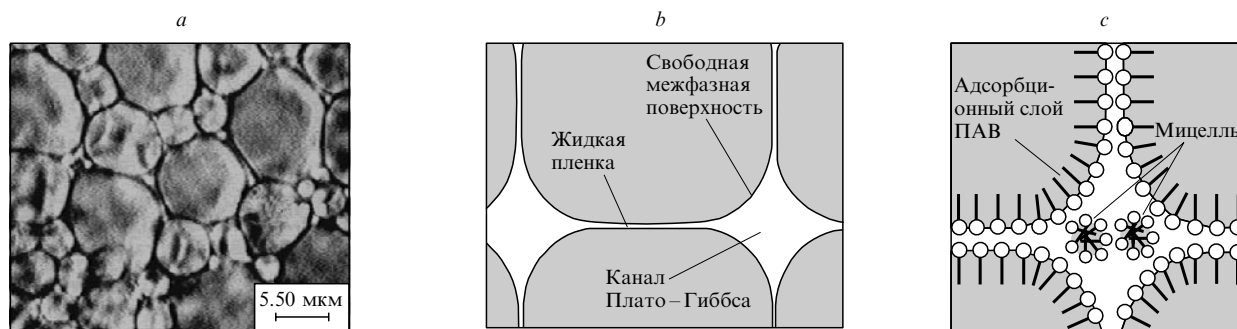


Рис. 1. Микрофотография ВКЭ прямого типа (а) и схемы ее строения (b, c).

рофта,⁵⁸ правило гидрофильно-липофильного баланса (Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)) Гриффина–Дэвиса,^{59–62} критерий температуры инверсии фаз (Phase Inversion Temperature (PIT)), предложенный Шинойдой,^{63,64} и другие закономерности.⁶⁵ В соответствии с правилом Банкрофта,⁵⁸ в эмульсиях прямого типа (масло в воде (м/в)) ПАВ преимущественно растворено в непрерывной водной фазе, а в эмульсиях обратного типа (вода в масле (в/м)) ПАВ в основном растворено в непрерывной масляной фазе. Необходимым условием долговременной устойчивости ВКЭ является образование молекулами ПАВ насыщенных адсорбционных монослоев на межфазной границе вода/масло. В этом случае образующиеся в области контакта между каплями дисперсной фазы микроскопические эмульсионные пленки имеют структуру бислойных липидных мембран, характеризующихся высокой устойчивостью к прорыву (см. рис. 1, c).

Концентрация ПАВ в непрерывной фазе высококонцентрированных эмульсий, как правило, намного превышает их критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Непрерывная фаза в таких эмульсиях является солубилизировавшимся мицеллярным раствором типа м/в (микроэмульсионная фаза L_1) для прямых эмульсий или типа в/м (микроэмульсионная фаза L_2) для обратных эмульсий.^{36,66–72} В процессе эмульгирования заметная часть молекул ПАВ расходуется на образование насыщенных адсорбционных слоев на внутренней межфазной поверхности, удельное значение которой

$$A_{sp} \approx \frac{3}{\bar{R}}$$

($\bar{R}$ — средний радиус капель) составляет порядка $10^6 - 10^7 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$ для высокодисперсных ВКЭ. Эту зависимость используют при оценке эффективной концентрации ПАВ в непрерывной фазе ВКЭ после эмульгирования, если известна суммарная концентрация ПАВ в системе.

В присутствии эффективного ПАВ высококонцентрированные эмульсии с не очень высокой степенью дисперсности можно получить, просто встряхнув и перемешав две фазы с заданным объемным соотношением (например, 90% воды и 10% масляной фазы в случае обратных эмульсий — типа в/м).^{36,67,73} Удивительно, что независимо от соотношения объемных содержаний обеих фаз (в разумных пределах) образуется именно тот тип эмульсии, который предсказывается известными критериями устойчивости, например критерием Банкрофта.⁵⁸ Высокодисперсные устойчивые ВКЭ с размером капель $\sim 1 \text{ мкм}$ (и меньше) получают путем медленного добавления дисперсной фазы в дисперсион-

ную микроэмульсионную среду до нужного объемного содержания φ при интенсивном механическом диспергировании образующейся эмульсии.^{74,75}

Среди других методов получения ВКЭ можно отметить метод концентрирования предварительно полученной умеренно концентрированной эмульсии путем обычной седиментации, слабого центрифугирования^{42,50,76} или ультрацентрифугирования,³⁴ а также диализа.⁷⁷ Высококонцентрированные эмульсии, стабилизированные неионными этоксилированными ПАВ, можно получить методом инверсии фаз из солубилизированных мицеллярных растворов при быстром изменении температуры.⁶⁴ Например, обратные ВКЭ (в/м) образуются при быстром нагреве мицеллярных растворов типа м/в,²² а прямые ВКЭ (м/в) — при быстром охлаждении мицеллярных растворов типа в/м.^{78,79} В случае ионных поверхностно-активных веществ обратные ВКЭ получают путем быстрого увеличения концентрации соли в водной фазе.⁵⁷ Механизм этого явления обоснован в работе⁴⁰.

Высококонцентрированные эмульсии представляют несомненный интерес в качестве объектов исследования для фундаментальной коллоидной науки. В определенном смысле они стали «камнем преткновения» в развитии теорий устойчивости дисперсных систем, основанных на представлениях теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) и термодинамике тонких жидких пленок, которые оказались не в состоянии объяснить критические (пороговые) зависимости устойчивости и структурно-механических (реологических) свойств таких эмульсий от физико-химических параметров (температуры, pH, концентрации соли и ПАВ, размера капель, типа масла и др.).

Существование критической температуры, или температуры инверсии фаз (PIT),^{63,68,80} по достижении которой происходит разрушение (расслоение) прямых эмульсий, а при дальнейшем повышении температуры становятся устойчивыми обратные эмульсии, невозможно объяснить с позиций «классической» теории ДЛФО. На основе этой теории нельзя объяснить асимметрию устойчивости жидких пленок к прорыву: например, почему в области температур ниже PIT устойчивы жидкие пленки типа масло–вода–масло (м/в/м), а не пленки типа вода–масло–вода (в/м/в) со структурой бислойных липидных мембран, несмотря на приблизительно одинаковые значения толщины (h_f) этих пленок, а также сложную константу Гамакера (A_H)? Согласно теории ДЛФО, молекулярная составляющая расклинивающего давления

$$P_{mol} = -\frac{A_H}{6\pi h_f^3}$$

приблизительно одинакова для устойчивых пленок м/в/м и неустойчивых пленок в/м/в. Натяжение

$$\gamma_f = 2\gamma + P_{\text{mol}}h_f$$

пленок обоих типов также приблизительно одинаково (γ — межфазное натяжение свободных поверхностей, которое принимает одинаковое значение для капель воды и масла, учитывая их относительно большой радиус кривизны).^{3, 81–83} Пленки первого типа могут существовать часы и дни, а второго — несколько секунд. В области температур выше РИТ характер устойчивости пленок изменяется на противоположный: устойчивыми становятся пленки в/м/в, а неустойчивыми — пленки м/в/м.

Только в последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в понимании взаимосвязи между типом микроэмульсионных фаз, образующих непрерывную среду в ВКЭ, и устойчивостью последних к разрушению (расслоению).^{1, 40, 84–89} Этот прогресс обусловлен развитием теорий микроэмульсий.^{90–92} В частности, разработаны представления о влиянии собственной локальной кривизны упорядоченных анизотропных монослоев дифильных молекул ПАВ, разделяющих водную и органическую микрофазы в таких микроэмульсиях, на свободную энергию микроэмульсионных систем.⁹⁰ С учетом корреляций между типами микроэмульсионных фаз и собственной локальной кривизной таких монослоев, с одной стороны,^{84, 86, 88} и результатов исследования сверхнизкого межфазного натяжения и его связи с собственной кривизной монослоев ПАВ, с другой,^{85, 93} обоснован механизм влияния собственной кривизны монослоев ПАВ в микроэмульсионных фазах на устойчивость микроскопических эмульсионных пленок к прорыву, т.е. на устойчивость ВКЭ.^{40, 89}

В настоящей статье приведен обзор теоретических и экспериментальных исследований ВКЭ на основе представления о взаимосвязи между макроскопическими свойствами эмульсий, стабилизированных ПАВ, и свойствами микроэмульсионных фаз, образующихся в тройных системах ПАВ–вода–масло.¹ Это представление является развитием и обобщением фундаментального положения физико-химической механики,² согласно которому функциональные макроскопические свойства ВКЭ определяются свойствами микроскопических эмульсионных пленок, образующихся в области контактов между жидкими каплями эмульсий.^{3–6}

II. Эмпирические правила, предсказывающие тип и устойчивость эмульсий

В процессе механического диспергирования смеси, состоящей из равных объемов полярной (водной) и неполярной (органической, или масляной) фаз в присутствии ПАВ, в общем случае образуется неустойчивая структура с высоко-развитой внутренней поверхностью, величина которой определяется подводимой диспергирующей мощностью. При прекращении диспергирования неустойчивые структуры исчезают, и система расслаивается на исходные макроскопические фазы или превращается в прямую (либо обратную) эмульсию (рис. 2). Могут образовываться также и относительно устойчивые сложные (множественные) эмульсии.⁹⁴

Экспериментально установлено, что тип промежуточной и конечной эмульсий мало зависит от исходных объемов воды и масла в смеси: отношение объемов воды и масла может изменяться в широких пределах — от 0.1 до 0.9 (и выше), при этом тип эмульсии будет тем же. Главными

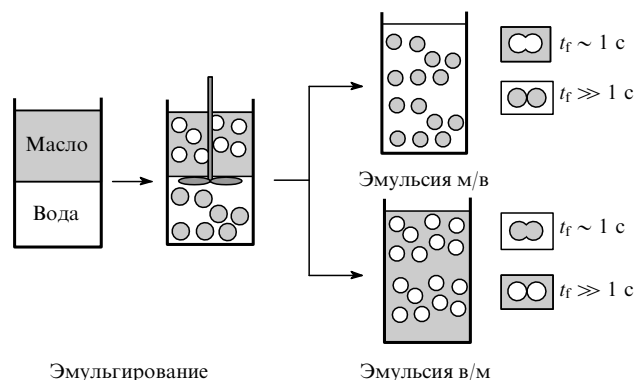


Рис. 2. Схема возникновения промежуточной неустойчивой множественной эмульсии и ее превращения в прямую или в обратную эмульсию в зависимости от типа ПАВ и других физико-химических условий.

t_f — характерное время «жизни» каплей до коалесценции, равное времени «жизни» эмульсии до распада.

факторами, влияющими на тип эмульсии, являются молекулярное строение используемого ПАВ, а также такие физико-химические параметры, как температура, тип масляной фазы (предельные или ненасыщенные углеводороды, фторированные, хлорзамещенные соединения), карбоновое число для «классических» масел на основе алканов, концентрация электролита (в основном для ионных ПАВ), гидростатическое давление (в случае использования в качестве масляной фазы, например, пентана или CO_2 в сверхкритическом состоянии) и др.

1. Правило Банкрофта

Среди эмпирических правил, предсказывающих тип образующихся эмульсий, наибольшую известность получило правило Банкрофта,^{58, 95} согласно которому «гидрофильный коллоид стремится сделать воду дисперсионной средой, в то время как гидрофобный коллоид стремится сделать воду дисперсной фазой». В терминах растворимости ПАВ в водной и масляной фазах правило Банкрофта предсказывает, что при эмульгировании приблизительно одинаковых объемов воды и масла прямая эмульсия м/в должна получаться при использовании ПАВ, которое лучше растворяется в воде, чем в масле, и наоборот.

Удивительно, но, несмотря на простоту, данное правило не имеет исключений, оно выполняется для всех составов при условии, что концентрация ПАВ достаточно высока для того, чтобы молекулы ПАВ могли образовать насыщенный адсорбционный монослой на поверхности капель эмульсии. На это уточняющее условие было обращено внимание Бинксом,⁸⁷ который изучал тип образующихся эмульсий в системе гептан–водный 0.01 М раствор $\text{NaCl}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5\text{N}$ (*n*-додецилполигликолевый эфир, сокращенно C_iE_j , $i = 12$, $j = 5$). В области температур выше РИТ (для данной системы температура инверсии фаз $\sim 30^\circ\text{C}$) молекулярная растворимость C_{12}E_5 выше в гептане, чем в водной фазе, и, согласно правилу Банкрофта, должна образовываться обратная эмульсия воды в гептане. Тем не менее при $T = 50^\circ\text{C}$ получались прямые эмульсии гептана в воде, если концентрация этого ПАВ (c_s) в гептане была меньше, чем ККМ ($60.4 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) при этой температуре. В то же время если

концентрация ПАВ была достаточной для образования насыщенных адсорбционных монослоев на межфазной поверхности ($c_s > \text{ККМ}$), то получались обратные эмульсии, как и предсказывает правило Банкрофта.

Отметим, что правило Банкрофта позволяет определить тип эмульсии, но ничего «не говорит» о ее устойчивости. Для практических приложений представляет интерес именно высокая устойчивость ВКЭ к расслоению. В некоторых случаях, например при получении ВКЭ методом инверсии фаз, необходима информация об областях минимальной устойчивости эмульсий и возможности контроля типа промежуточных неустойчивых эмульсий путем изменения температуры, концентрации соли или ПАВ и др.

2. Концепция гидрофильно-липофильного баланса Гриффина – Дэвиса

Анализ и систематизация результатов использования ПАВ в технологии эмульгирования, в частности при получении косметологических высококонцентрированных эмульсий, показали, что тип и устойчивость эмульсий зависят от соотношения (баланса) гидрофильных и гидрофобных (или липофильных) функциональных групп молекул ПАВ.

а. Стандартный гидрофильно-липофильный баланс по Гриффину

Понятие о стандартном гидрофильно-липофильном балансе впервые введено Гриффином⁵⁹ для классификации ПАВ по их функциональным свойствам, в частности по их способности к стабилизации эмульсий. Для расчета HLB неионных этоксилированных ПАВ Гриффин предложил следующую формулу:⁶⁰

$$\text{HLB}_G = \frac{M_h}{5}, \quad (1)$$

где M_h — доля гидрофильных групп (мол.%) в молекуле ПАВ. Например, HLB_G молекулы n -додецилполиглицевого эфира C_{12}E_2 будет

$$\begin{aligned} \text{HLB}_G(\text{C}_{12}\text{E}_2) &= \frac{M_{\text{E}_2}}{5} = \frac{1}{5} \frac{M_{\text{E}_2}}{M_{\text{C}_{12}\text{E}_2}} \cdot 100\% = \\ &= \frac{1}{5} \frac{2 \cdot 44 + 1}{258} \cdot 100\% = 6.9. \end{aligned}$$

Аналогично вычислены значения HLB_G других молекул (например, $\text{HLB}_G(\text{C}_{12}\text{E}_{30}) = 17.7$).

Таким образом, неионные ПАВ можно систематизировать, используя шкалу их гидрофильно-липофильного баланса. Величину HLB_G , известную также как «характеристический HLB»,⁷² используют для расчета температуры инверсии фаз неионных этоксилированных ПАВ.

б. Гидрофильно-липофильный баланс по Дэвису. Групповой метод расчета

Дэвис^{62,96} распространил представление о HLB на ионные ПАВ, а также на ПАВ с более сложной структурой гидрофильных и гидрофобных заместителей (например, имеющих двойные связи и ветвления, фторированные ПАВ, мыла с различными противоионами и др.). Шкала HLB_D основана на учете относительной растворимости ПАВ в масляной (c_o)

и водной (c_w) фазах при комнатной температуре, т.е. на коэффициенте распределения ПАВ в смежных фазах

$$K_p = \frac{c_o}{c_w},$$

и определяется линейной зависимостью

$$\text{HLB}_D = 7 - 0.33 \ln K_p, \quad (2)$$

в которой числа 7 и 0.33 выбраны автором, по-видимому, для того, чтобы интервал изменения HLB для всевозможных ПАВ составил от 0 до 40, т.е. был таким же, как и величина HLB_G , определенная по формуле (1).

Значения HLB_D определяют в рамках термодинамики растворов ПАВ на основе упрощенного представления об аддитивном вкладе различных функциональных групп в относительную растворимость ПАВ в водной и масляной фазах.⁴⁶ С учетом условия равенства химических потенциалов молекул ПАВ в воде и в масле

$$\mu_w = \mu_w^* + kT \ln a_w,$$

$$\mu_o = \mu_o^* + kT \ln a_o$$

(μ_o^* и μ_w^* — стандартные химические потенциалы масла и воды соответственно) при допущении возможности замены активностей a_w и a_o на соответствующие концентрации c_w и c_o (что выполняется для ПАВ, учитывая, что их $\text{ККМ} \ll 1$ моль · л⁻¹), можно записать

$$K_p = \frac{c_o}{c_w} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^*}{kT}\right). \quad (3)$$

Разность

$$\Delta\mu^* = \mu_o^* - \mu_w^*$$

равна работе переноса молекулы ПАВ из водной в масляную фазу.

Например, для молекулы типа C_iE_j , гидрофобный алкильный заместитель, которой состоит из i атомов углерода, а гидрофильный фрагмент включает j групп $\text{E} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, можно записать

$$\Delta\mu^* = -kT \ln K_p = i\Delta\mu_C^* + j\Delta\mu_E^*. \quad (4)$$

Подставив выражение (4) в формулу (2), получим

$$\text{HLB}_D = 7 + i \frac{0.33\Delta\mu_C^*}{kT} + j \frac{0.33\Delta\mu_E^*}{kT}, \quad (5)$$

или в обозначениях Дэвиса

$$\text{HLB}_D = 7 + \sum_x n_x. \quad (6)$$

Здесь параметры $n_x = 0.33\Delta\mu_x^*/kT$, названные «групповыми числами», отвечают вкладу различных функциональных групп в гидрофильно-липофильный баланс молекулы ПАВ. Ниже приведены значения групповых чисел для расчета HLB по уравнению Дэвиса (6), отвечающие различным функциональным группам молекул ПАВ.

Функциональная группа	Групповое число
—CH ₂ —; —CH ₃ ; =CH—	—0.475
—O—CH ₂ —CH ₂ —	0.33
—O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	—0.15
—O—	1.3
—OH	1.9
—CO ₂ H	2.1
—N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl [—]	9.4
—CO ₂ [—] Na ⁺	19.1
—SO ₃ [—] Na ⁺	38.7

Групповые числа по Дэвису вычисляют, используя известные значения $\Delta\mu_x^*$, определенные для нормальных условий, причем в качестве масляной фазы принимают гипотетический жидкий предельный углеводород, длина цепи которого не влияет на растворимость в нем ПАВ, т.е. на величину $\Delta\mu_x^*$ (это предположение в общем случае неверно, см. ниже). Согласно Тэнфорду,⁹⁶ выигрыш в свободной энергии при переносе одной гидрофобной группы (—CH₂— или —CH₃) из воды в масло составляет

$$\Delta\mu_C^* \approx -1.4 kT \div -1.45 kT,$$

что в среднем соответствует групповому числу

$$n_{CH_2} = \frac{0.33\Delta\mu_C^*}{kT} \approx -0.475.$$

Перенос одной гидрофильной этоксигруппы из воды в масло при комнатной температуре сопровождается проигрышем свободной энергии⁹⁷

$$\Delta\mu_E^* \approx 1 kT,$$

что приводит к значению соответствующего группового числа

$$n_E = \frac{0.33\Delta\mu_E^*}{kT} \approx 0.33.$$

Аналогично определены приведенные выше групповые числа для других функциональных групп.

На основании известных значений n_x можно вычислить HLB_D для молекул ПАВ любого строения в предположении аддитивности вкладов различных функциональных групп. Например, для *n*-додецилполиглицевого эфира C₁₂E₂

$$HLB_D = 7 + 12(-0.475) + 2(+0.33) \approx 2.$$

Так же вычисляются значения HLB для других ПАВ (например, HLB_D(C₁₂E₃₀) = 11.2).

в. Эмпирическое правило Гриффина – Дэвиса

Согласно эмпирическому правилу, известному как правило Гриффина – Дэвиса,⁹⁷ устойчивые эмульсии воды в масле получают при использовании гидрофобных этоксилированных ПАВ с HLB = 3–8, которые относительно хорошо растворяются в масле. Гидрофильные ПАВ с HLB = 12–18 хорошо растворяются в воде и дают устойчивые эмульсии типа м/в. Поверхностно-активные вещества с HLB > 13 образуют мицеллы в водной фазе, а ПАВ с промежуточными значениями HLB ≈ 8–12 неэффективны для получения как прямых, так и обратных эмульсий.

Следует иметь в виду, что шкалы HLB по Гриффину и Дэвису различаются, и об этом необходимо помнить при использовании значений HLB, опубликованных в литера-

туре. Сказанное подтверждают приведенные выше примеры: значения HLB_G для C₁₂E₂ и C₁₂E₃₀, вычисленные по формуле (1), равны 6.9 и 17.7 соответственно, а значения HLB_D для этих ПАВ, вычисленные по формуле (6), составляют 2 и 11.2.

Однако различие значений HLB — не главный недостаток эмпирического правила Гриффина – Дэвиса, основанного на концепции гидрофильно-липофильного баланса. Более серьезный недостаток, из-за которого подход HLB трудно применять на практике для предсказания типа и устойчивости эмульсий, заключается в том, что значения групповых чисел Дэвиса существенно зависят от температуры (особенно это касается этоксигрупп), а также от полярности (диэлектрической проницаемости) и молекулярной массы (карбонового числа) органической фазы, содержания солей в водной фазе и др. В частности, с повышением температуры «растворимость» этоксигрупп в водной фазе снижается из-за их дегидратации, в результате этого уменьшается «истинный» гидрофильно-липофильный баланс этоксилированных неионных ПАВ. Можно учесть влияние физико-химических параметров на растворимость ПАВ в обеих фазах и, следовательно, на групповые числа, однако при этом шкала HLB будет громоздкой и пользоваться ей неудобно.

Принципиальным недостатком эмпирических правил устойчивости высококонцентрированных эмульсий, основанных как на концепции HLB (Гриффина и Дэвиса), так и на растворимости ПАВ в смежных фазах (правило Банкрофта), является отсутствие общепризнанной физической теории, объясняющей, каким образом относительная растворимость ПАВ в смежных фазах (или коэффициент распределения) обуславливает асимметрию скорости коалесценции жидких капель в прямых и обратных эмульсиях. Непонятно, в частности, как связать факт мгновенной коалесценции капель воды в масле и длительное существование двух капель масла в контакте с водной фазой с фактом большей растворимости ПАВ в воде, чем в масле? И наоборот, если ПАВ лучше растворяется в масле, чем в воде, то почему при этом устойчивыми становятся пленки типа вода–масло–вода, а пленки типа масло–вода–масло разрушаются практически мгновенно?

Механизмы такой взаимосвязи, основанные на различной скорости утоньшения пленок прямого и обратного типов,^{98–101} или на эффекте Марангони – Гиббса,^{102–104} не применимы к ВКЭ. Действительно, указанные выше релаксационные и диффузионные эффекты имеют характерное время порядка десятков или сотен секунд, а время жизни жидких пленок в устойчивых ВКЭ может достигать 10⁶ с (и более).

3. Концепция температуры инверсии фаз

Большое значение для систематизации и прогнозирования устойчивости эмульсий в зависимости от типа ПАВ и физико-химических условий имела концепция температуры инверсии фаз, разработанная Шинойдой с соавт.^{63, 64, 105, 106} применительно к неионным этоксилированным ПАВ. Согласно этой концепции, устойчивость эмульсий определяется фазовым состоянием смеси вода – масло – неионное ПАВ.

а. Фазовые переходы в трехкомпонентной системе вода – масло – ПАВ

Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы, содержащей неионное (этоксилированное) ПАВ, воду и масло, представлена на рис. 3. Такая система характеризуется существо-

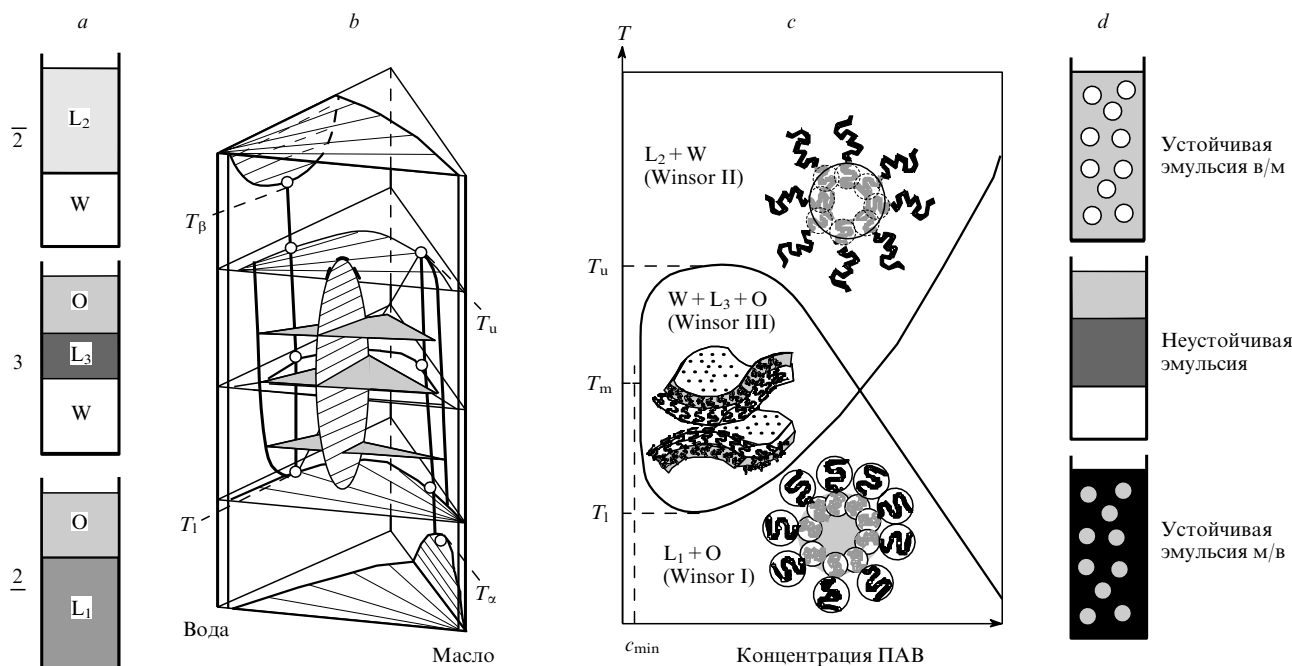


Рис. 3. Схематические изображения систем Винзора (а), фазовых диаграмм (b, c), а также устойчивых и неустойчивых эмульсий (d) для трехкомпонентной смеси вода – масло – ПАВ типа $C_{12}E_j$.

T_α и T_β — верхняя и нижняя критические температуры для растворов ПАВ в масле и в воде соответственно; T_u , T_1 , T_m — см. текст.

ванием верхней и нижней температур расслоения (T_u и T_1 соответственно). В сечении «пирамиды» тройной фазовой диаграммы (рис. 3,b) плоскостью, отвечающей составу 50% воды + 50% масла, получается диаграмма, известная под названием «рыба Калвейта» (рис. 3,c).¹⁰⁷ При $T < T_1$ неионное ПАВ лучше растворяется в воде, чем в масле, а при $T > T_u$, наоборот, ПАВ лучше растворяется в масле, чем в воде. В области низких концентраций ПАВ ($c_s < c_{\min}$) с повышением температуры система остается двухфазной во всей области температур, причем значения коэффициента распределения ПАВ постепенно изменяются от очень низких до высоких.

В области концентраций ПАВ $c_s > c_{\min}$ система является двухфазной, причем в водной фазе молекулы ПАВ образуют мицеллы прямого типа (нижний образец на рис. 3,a). В равновесии мицеллярный водный раствор сольбилизируется маслом, и образуется так называемая микроэмульсионная фаза L_1 , в которой в основном концентрируется ПАВ. При этом масляная фаза содержит ничтожное количество ПАВ. Согласно классификации Винзора,^{108, 109} это система $\underline{2}$.[†] При механическом диспергировании такой системы образуются прямые эмульсии м/в (нижний образец на рис. 3,d).

С повышением температуры полиэтиленоксидный фрагмент (ПЭО) неионного ПАВ дегидратируется и становится гидрофобным, что приводит к снижению его растворимости в воде. В определенных условиях повышение температуры до T_1 приводит к расслоению микроэмульсионной фазы L_1 на две — среднюю L_3 , обогащенную ПАВ, и нижнюю водную фазу W с незначительным количеством ПАВ. В результате

двухфазная система становится трехфазной. В соответствии с классификацией Винзора, это система 3. Средняя фаза представляет собой статистическую биконтинуальную структуру,^{109, 110} обеспечивающую хорошую смешиваемость воды и масла (средний образец на рис. 3,a). Вблизи температуры T_1 внутри температурного интервала $T_1 < T < T_u$ эта фаза обогащена водой. С повышением температуры от T_1 до T_u относительное содержание масла $c_o/(c_o + c_w)$ увеличивается от ~ 0 до ~ 1 . Средняя фаза, в которой содержания воды и масла одинаковы, называется сбалансированной микроэмульсией, соответствующая температура — средней температурой (см. рис. 3,c)

$$T_m = \frac{T_1 + T_u}{2}.$$

Диспергирование системы 3 приводит к чрезвычайно неустойчивым эмульсиям (средний образец на рис. 3,d).

При температуре T_u фазы L_3 и O сливаются, возникает новая фаза L_2 , находящаяся в равновесии с водной фазой W в двухфазной системе $\underline{2}$. Микроэмульсионная фаза L_2 представляет собой раствор набухших (сольбилизованных водой) обратных мицелл в масле. При механическом диспергировании такой двухфазной системы образуется обратная эмульсия в/м (верхний образец на рис. 3,d).

6. Межфазное натяжение на границах фаз Винзора

Вследствие фазовых переходов в системах Винзора снижается межфазное натяжение (γ) от значений $1 - 10 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, характерных для межфазных границ L_1/O и W/L_2 , отвечающих системам $\underline{2}$ и $\bar{2}$, до низких и сверхнизких значений, соответствующих двум межфазным границам W/L_3 и L_3/O в области «сбалансированной» микроэмульсии системы 3 (рис. 4). При температуре T_m , равной температуре инверсии фаз, межфазное натяжение минимально и составляет

[†] В литературе встречаются два варианта обозначений систем Винзора: $\underline{2}$ или Winsor I, $\bar{2}$ или Winsor II, 3 или Winsor III. Оба варианта отражены на рис. 3,a и c соответственно.

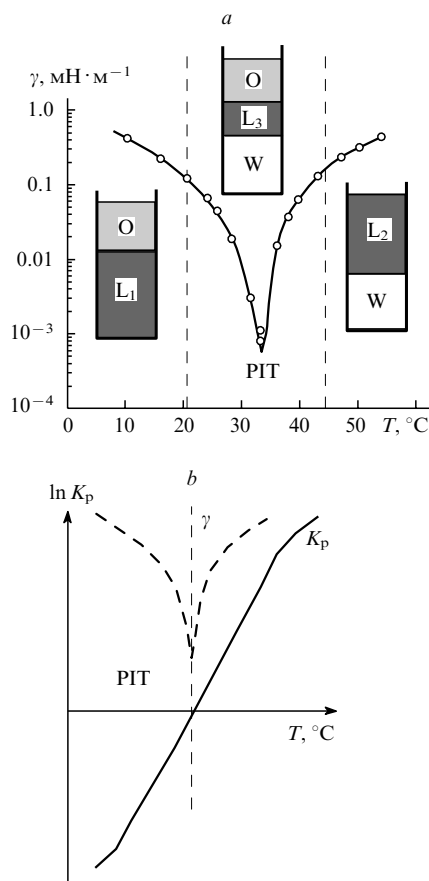


Рис. 4. Температурные зависимости γ (a) и $\ln K_p$ (b) для трехкомпонентной системы вода – октан – $C_{12}E_5$.⁹³

$\gamma_{\min} = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. При этой температуре коэффициент распределения будет

$$K_p = \left(\frac{c_o}{c_w} \right)_{\text{PIT}} = 1,$$

что отвечает одинаковой молекулярной растворимости ПАВ в обеих фазах, т.е. «истинному» балансу гидрофильности и гидрофобности молекулы ПАВ. При отклонении температуры от температуры инверсии фаз значение НЛВ молекул ПАВ отклоняется от значения, соответствующего «истинному» балансу, и коэффициент распределения изменяется примерно так, как это показано на рис. 4, b.

Тензиметрический метод определения РИТ, впервые предложенный в работе¹⁰⁶, основан на определении точки пересечения температурных зависимостей межфазного натяжения γ_{L_1O} и γ_{WL_2} на границах фаз L_1 и L_2 . Этот метод используют также для определения температур фазовых переходов в микроэмульсионных системах при изменении других параметров, например концентрации соли, содержания спиртов, карбонового числа масляной фазы и др.^{65, 69}

Чтобы найти межфазное натяжение при температуре образования «сбалансированной» микроэмульсии (например, методом вращающейся капли⁹³), измеряют сумму межфазных натяжений на межфазных границах W/L_3 (γ_{WL_3}) и L_3/O (γ_{L_3O}),

$$\gamma_{\min} = \gamma_{WL_3} + \gamma_{L_3O}.$$

В общем случае среднюю фазу можно удалить из системы, при этом останется единственная межфазная граница W/O . Однако в результате такой операции не изменится ни равенство концентраций в обеих оставшихся фазах ($c_o = c_w$), ни значения $\gamma_{\min}$. В температурных областях существования двухфазных систем Винзора 2 и $\bar{2}$ значения коэффициентов распределения будут $K_p < 1$ и $K_p > 1$ соответственно.

При некоторой фиксированной температуре T , отвечающей, например, двухфазной системе $\bar{2}$, можно в некоторых пределах увеличивать количество растворенного в системе ПАВ, оставаясь в области существования фазы L_1 , являющейся раствором солюбилизированных маслом мицелл прямого типа (см. рис. 3, c). При этом концентрация ПАВ в масляной фазе останется ничтожно низкой; все количество добавляемого ПАВ расходуется на образование мицелл, концентрация которых, естественно, увеличивается. И наоборот, можно уменьшать количество растворенного в системе ПАВ вплоть до значения ККМ, т.е. до порога исчезновения мицелл в водной фазе. При изменении концентрации ПАВ межфазное натяжение на границе L_1/O двухфазной системы $\bar{2}$ останется практически постоянным, отвечающим данной температуре T . (Небольшое изменение межфазного натяжения на границе L_1/O при изменении концентрации ПАВ в водной фазе обусловлено изменением числа агрегации и формы мицелл в фазе L_1 из-за изменения полярности их окружения, что влияет на химический потенциал молекул ПАВ.)

Следует обратить внимание на сложность экспериментального измерения коэффициента распределения K_p , учитывая, что обычно гидрофильные ПАВ чрезвычайно плохо растворяются в масляной фазе на границе с фазой L_1 и, соответственно, гидрофобные ПАВ — в водной фазе на границе с фазой L_2 . Это отражается на точности определения разности стандартных химических потенциалов $\Delta\mu^*$ и величин НЛВ для молекул ПАВ, найденных с использованием экспериментальных значений K_p .

в. Эмпирические формулы для расчета температуры инверсии фаз

При температуре T_m сбалансированная микроэмульсия (система Винзора 3) «поглощает» одинаковое количество воды и масла, т.е. гидрофильность и липофильность молекулы ПАВ сбалансированы. По этой причине полагают, что гидрофильно-липофильный баланс молекулы ПАВ при температуре инверсии фаз является «истинным». Эту температуру называют «температурой НЛВ» и обозначают $T_{НЛВ}$. Она является критической для эмульсий: вблизи этой температуры эмульсии наиболее неустойчивы к расслоению. Многочисленные эксперименты показали,^{63, 64, 105, 106} что устойчивые прямые эмульсии образуются при температурах, которые меньше РИТ на $\sim 5 - 10^\circ\text{C}$, а обратные эмульсии — при температурах, превышающих РИТ на $\sim 5 - 10^\circ\text{C}$. Интервал температур $10 - 20^\circ\text{C}$, включающий РИТ, наиболее «опасен»: в этой температурной области происходит интенсивная коалесценция капель эмульсии и она быстро распадается на две макроскопические фазы. Таким образом, значение РИТ для трехкомпонентной системы неионное ПАВ – вода – масло однозначно определяет температурную область устойчивости эмульсий.

Значение РИТ в случае этиоксигированных ПАВ типа C_iE_j зависит от строения молекул как ПАВ, так и масла. В работе¹¹¹ предложена следующая эмпирическая формула для вычисления РИТ (в $^\circ\text{C}$):

$$\text{PIT} \approx 15.5 \text{HLB}_G + 18\sqrt{6 + \text{ECN}} - 215, \quad (7)$$

в которой HLB_G определяется по формуле (1), а ECN — так называемое эквивалентное карбоновое число молекул масляной фазы (Equivalent Carbon Number). В случае предельных углеводородов ECN равно числу атомов углерода, а в случае непредельных, циклических и других углеводородов ему приписывают определенные оптимальные эмпирические значения, которые не зависят от типа используемых ПАВ (так, для бензола $\text{ECN} = 1$).

Например, значение PIT для трехкомпонентной системы C_{10}E_4 –вода–декан, рассчитанное по формуле (7) с учетом $\text{ECN} = 10$ и $\text{HLB}_G \approx 11$, равно $\sim 30^\circ\text{C}$. На основании эмпирического правила Шиноды, устойчивые ВКЭ прямого типа (декан в воде) образуются при температурах ниже $20\text{--}25^\circ\text{C}$, а обратного типа (вода в декане) — при температурах выше $\sim 35\text{--}40^\circ\text{C}$. В окрестности PIT , т.е. в интервале $25\text{--}35^\circ\text{C}$, ВКЭ становятся неустойчивыми. Устойчивость таких эмульсий возрастает по мере удаления от «опасной» температурной зоны. Обратим внимание на то, что замена одного масла на другое приводит к смещению «опасного» температурного интервала неустойчивости эмульсий. Так, для системы C_{10}E_4 –вода–гексан $\text{PIT} \approx 20^\circ\text{C}$, т.е. интервал сместился на 10°C в область более низких температур по сравнению с интервалом для системы с деканом. Таким образом, эмульсии, приготовленные на основе гексана, неустойчивы в области $15\text{--}25^\circ\text{C}$, а эмульсии, приготовленные на основе декана, вполне устойчивы в этом температурном интервале.

Предложены и другие эмпирические соотношения для расчета PIT , например формула¹¹²

$$\text{PIT} \approx 15.5 \text{HLB}_G + 1.8 \text{ECN} - 160, \quad (8)$$

которую можно применять для углеводородных ПАВ и масел в областях $8 < \text{ECN} < 16$ и $10 < \text{HLB}_G < 14$. Для фторированных ПАВ и фторуглеродных масел предложена⁷² эмпирическая формула

$$\text{PIT} \approx 31 \text{HLB}_G + 16\sqrt{6 + \text{ECN}} - 270, \quad (9)$$

в которой ECN равно числу атомов углерода для предельных фторуглеродных жидкостей, а для непредельных, циклических и фторированных углеводородов предлагаются следующие значения: 7 для перфтордекалина, 5 для метилфторциклогексана, 1 для $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}=\text{CH}_2$, 6 для $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CHC}_4\text{F}_9$.

Следует подчеркнуть, что при замещении атома водорода на фтор в алкильных цепях неионных этоксилированных ПАВ заметно увеличивается их гидрофобность. Например, замена одной группы CH_2 на CF_2 приводит к уменьшению T_m примерно на 10°C .⁷² Вместе с тем при присоединении к гидрофильному заместителю дополнительных групп OH заметно снижается липофильность (растворение в масляной фазе) молекул ПАВ.^{113,114} Так, растворимость полиглицерилдодецилового эфира $\text{R}_{12}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{OH}$ в декане в 70–80 раз меньше растворимости $\text{R}_{12}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ — «классического» неионного оксипропилированного ПАВ.¹¹⁴

Систематическое экспериментальное исследование свойств микроэмульсионных фаз в модельных трехкомпонентных системах C_iE_j –вода– n -алканы от строения молекул ПАВ и масла проведено Соттманом и Стреем.⁹³ Некоторые результаты зависимости PIT , а также температур T_1 и T_u от длин гидрофобного (n_i) и гидрофильного (n_j) заместителей, а также от длины n -алканов масляной фазы (n_k) представлены

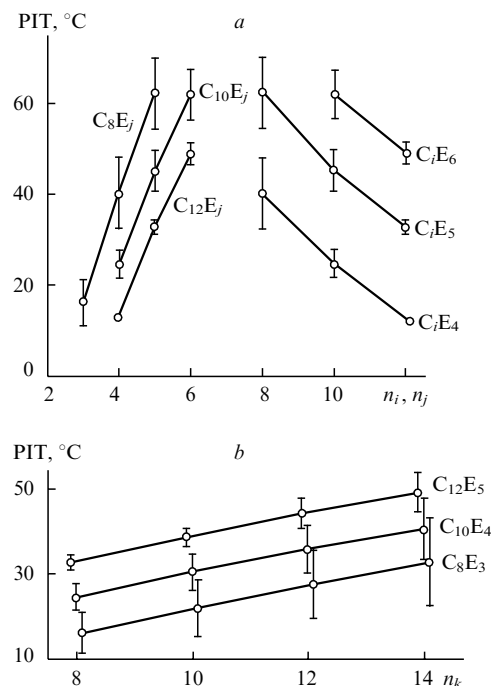


Рис. 5. Зависимости, отражающие влияние молекулярного строения неионных ПАВ типа C_iE_j (алкилполиэтиленгликолевых эфиров) в октане (а) и масла (б) на температуру инверсии фаз в системе вода–масло–ПАВ.

на рис. 5. В частности, было показано, что удлинение гидрофильного заместителя E_j на одну оксипропильную группу (ЕО) приводит к увеличению PIT в среднем на $\sim 20^\circ\text{C}$ (рис. 5,а); с удлинением заместителя C_i на две CH_2 -группы PIT снижается в среднем на $\sim 16^\circ\text{C}$. При увеличении длины n -алкана масляной фазы на две CH_2 -группы PIT смещается всего на $\sim 5^\circ\text{C}$ (рис. 5,б).

Зависимость PIT от «оптимальных» параметров n_i^* , n_j^* и n_k^* может быть выражена функцией

$$\text{PIT} = F(n_i^*, n_j^*, n_k^*).$$

Такую функцию в виде

$$\text{PIT} \approx \alpha + \delta_{\text{CH}_2} n_i^* + \delta_{\text{EO}} n_j^* + \delta_o n_k^* = \alpha + \sum_{\beta} n_{\beta} \quad (10)$$

используют для оценки «опасной» температурной зоны неустойчивости эмульсий с достаточной степенью точности. Здесь α — некоторый постоянный параметр, δ_{CH_2} , δ_{EO} и δ_o — соответствующие вклады в PIT , отнесенные к единичным функциональным группам алкильного заместителя молекулы ПАВ, ее полиэтиленоксидной цепи, и молекулы масла, n_{β} — «групповые» числа, которые по аналогии с эмпирическим уравнением Дэвиса (6) формально описывают аддитивный вклад различных функциональных групп ПАВ и масляной фазы в величину PIT без учета корреляций между этими параметрами. Например, для трехкомпонентных систем, включающих воду, n -алканы и C_iE_j (см. рис. 5), в интервале температур от 10 до 70°C функцию (10) можно представить в виде

$$\text{PIT} \approx -2 - 6n_i^* + 16n_j^* + 2.5n_k^*. \quad (11)$$

Для гидрофильных ПАВ с относительно длинной полиэтиленоксидной и короткой алкильной цепями, например

C_8E_{12} , в системе вода – октан – ПАВ значение РИТ превышает температуру кипения воды, поэтому РИТ физически не может быть достигнута. В этом случае вся область доступных температур расположена ниже РИТ; такие ПАВ — хорошие эмульгаторы для прямых эмульсий при любой температуре. В то же время в случае гидрофобных ПАВ с длинной алкильной и короткой ПЭО-цепями, например $C_{12}E_2$, в системе вода – октан – ПАВ значение РИТ находится в области отрицательных температур. При этом область доступных температур расположена выше РИТ; такие ПАВ — хорошие эмульгаторы для обратных эмульсий при любой температуре.

г. Обобщение концепции инверсии фаз в системе ПАВ – вода – масло на другие переменные

Принципиально важно, что фазовые превращения в системах Винзора могут быть реализованы не только путем изменения температуры, но и путем изменения длины гидрофильных и гидрофобных цепей (или HLB) молекул ПАВ, карбонового числа масла, а также концентраций спирта (c_{al}) и электролита (c_{el}), давления (p) и др. Перечисленные параметры «равноправны» в отношении влияния на фазовые превращения.

Влияние строения молекул ПАВ и типа масляной фазы на фазовые превращения в тройных системах. Примеры, иллюстрирующие влияние длины цепей ПЭО и n -алканов на тип образующихся микроэмульсионных фаз и межфазное натяжение, приведены на рис. 6. Для серии ПАВ типа $C_{10}E_j$ в октане при постоянной температуре 45.5°C межфазное натяжение в функции параметра n_j изменяется как показано на рис. 6,а. Трехфазная система, включающая сбалансированную микроэмульсию со сверхнизким межфазным натяжением $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, получается в этих условиях для ПАВ с длиной ПЭО-цепи $n_j = 5$. С увеличением n_j на единицу трехфазная система распадается на две фазы (т.е. происходит переход от системы Винзора 3 к системе Винзора 2), при этом межфазное натяжение увеличивается в ~ 100 раз. С уменьшением параметра n_j на единицу происходит такое же увеличение межфазного натяжения, отвечающее переходу от системы Винзора 3 к системе Винзора 2. Таким образом, при $T \sim 45^\circ\text{C}$ вследствие эмульгирования в системе вода – октан – $C_{10}E_6$ образуется устойчивая эмульсия прямого типа (м/в), а в системе вода – октан – $C_{10}E_4$ — устойчивая эмульсия обратного типа (в/м); в системе вода – октан – $C_{10}E_5$ образуется неустойчивая, быстро распадающаяся эмульсия.

Столь же заметное влияние на фазовое состояние и межфазное натяжение оказывает природа масляной фазы (рис. 6,б). Если в качестве масляной использован декан, то в трехкомпонентной системе на основе $C_{12}E_5$ при температуре 39.4°C образуется сбалансированная микроэмульсия, характеризующаяся сверхнизким межфазным натяжением; устойчивость макроскопической эмульсии при этом будет минимальна. При замене декана на додекан или тетрадекан при той же температуре образуется двухфазная система Винзора 2, межфазное натяжение увеличивается в ~ 10 и 100 раз для додекана и тетрадекана соответственно. Образуются эмульсии прямого типа, устойчивость которых возрастает в ряду: додекан – тетрадекан – гексадекан. В случае замены декана на октан или гексан при той же температуре образуется двухфазная система Винзора 2 с высоким межфазным натяжением. Эмульгирование этой системы приводит к появлению обратных эмульсий, устойчивость которых повышается при переходе от октана к гексану. Этот пример

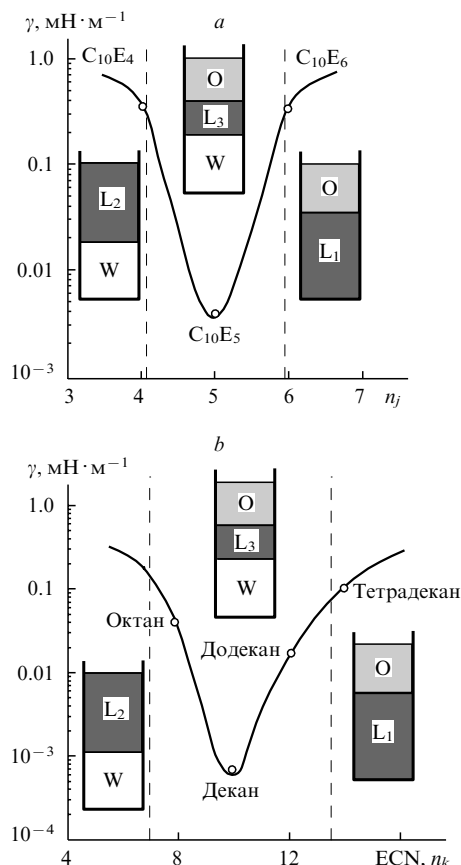


Рис. 6. Зависимости, иллюстрирующие влияние молекулярного строения молекул ПАВ (а) и масла (б) на фазообразование и межфазное натяжение в микроэмульсионных трехкомпонентных системах вода – масло – C_iE_j . а — система вода – октан – $C_{10}E_j$ при $T = 45.5^\circ\text{C}$ (см. табл. 1 в работе⁹³); б — система вода – масло – $C_{12}E_5$ при $T = 39.4^\circ\text{C}$ (см. табл. 2 в работе⁹³).

показывает существенное влияние природы масляной фазы на устойчивость макроскопических эмульсий.

Влияние соли и спиртов на фазовые переходы в системе ПАВ – вода – масло. В многокомпонентных системах, включающих спирты и соли, фазовые переходы можно осуществлять путем изменения концентраций этих компонентов при фиксированных значениях температуры, содержаний ПАВ и масла. В частности, изменение концентрации электролитов наиболее сильно влияет на фазовое состояние систем на основе ионных ПАВ (рис. 7).¹¹⁵ Перечисленные параметры иногда называют «рецептурными переменными».^{87, 116}

Рецептурные переменные, отвечающие сбалансированным микроэмульсиям, в ранних работах по технологии извлечения нефти путем ее принудительного вытеснения из подземных пластов с помощью солевых растворов ПАВ называли «оптимальными», поскольку отвечающие таким параметрам микроэмульсии приводили к максимальному эффекту извлечения нефти.^{65, 69, 117} В этой области технологии накоплен большой экспериментальный материал по свойствам микроэмульсионных систем в различных физико-химических условиях, который систематизирован на основе различных эмпирических правил и зависимостей.^{65, 69, 118–120} Приведем некоторые из этих зависимостей и соответствующую терминологию.

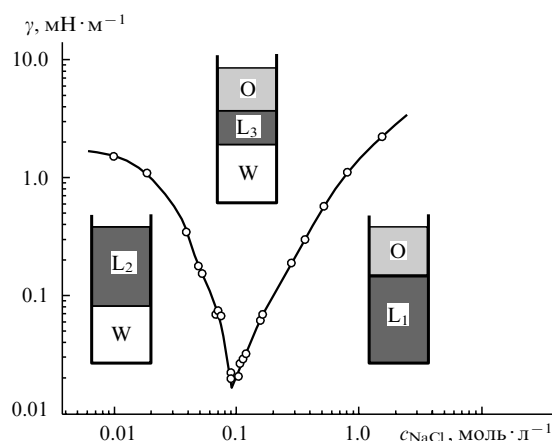


Рис. 7. Влияние концентрации электролита (NaCl) на фазовое состояние микроэмульсионной трехкомпонентной системы вода–силиконовое масло–АОТ ($c_{\text{АОТ}} = 3 \text{ мМ}$, $T = 25^\circ\text{C}$) (согласно работе ¹¹⁵). АОТ — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия.

Для многокомпонентных систем, включающих соли и спирты, эмпирическое выражение для РИТ может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \text{РИТ} &\approx \alpha(c_{\text{el}}, c_{\text{al}}) + \sum_{\beta} n_{\beta}(c_{\text{el}}, c_{\text{al}}) \approx \\ &\approx \alpha + \sum_{\beta} n_{\beta} + f(c_{\text{el}}) + f(c_{\text{al}}), \end{aligned} \quad (12)$$

где $f(c_{\text{el}})$ и $f(c_{\text{al}})$ — эмпирические функции, учитывающие влияние концентрации соли и спирта на РИТ. Предполагается, что соль растворяется преимущественно в водной фазе, а коэффициент распределения спирта в масляной и водной фазах известен. Если стандартное состояние системы определено при $c_{\text{el}} = 1 \text{ Н}$ (в воде) и $c_{\text{al}} = 1 \text{ М}$ (в масле), то функции $f(c_{\text{el}})$ и $f(c_{\text{al}})$ можно в первом приближении представить так:

$$\begin{aligned} f(c_{\text{el}}) &= \delta_{\text{el}} c_{\text{el}}, \\ f(c_{\text{al}}) &= \delta_{\text{al}} c_{\text{al}}. \end{aligned}$$

Тогда уравнение (12) можно переписать в виде

$$\text{РИТ} \approx \alpha + \sum_{\beta} n_{\beta} + \sum_m \delta_m c_m, \quad (13)$$

где m означает соль, спирт.

Корреляционные зависимости между «оптимальными» переменными для ряда практически важных сбалансированных микроэмульсий были предложены в ранней работе Буреля с соавт.⁶⁵ Такие зависимости позволяют прогнозировать и контролировать влияние этих переменных на смещение РИТ. Для систем на основе неионных этоксилированных ПАВ и алканов предложено следующее уравнение (в обозначениях работы ⁶⁵)

$$a - \text{EON}^* = k \text{ACN} - \sum_i m_i A_i - bS - c(T - 28), \quad (14)$$

где a и k — постоянные параметры для данного ПАВ; EON^* — оптимальное среднее число этиленоксидных звеньев молекулы ПАВ, идентичное по смыслу параметру n_j^* в урав-

нении (10), ACN — карбоновое число алканов (Alkane Carbon Number), идентичное ECN Шиноды в уравнении (7); m и b — экспериментально определяемые постоянные параметры для спиртов и соли соответственно; A и S — концентрации (в мас.%) спирта и соли соответственно; c — экспериментально определяемый температурный коэффициент, отвечающий температурному интервалу $28 - 60^\circ\text{C}$.

Для ионных ПАВ (алкилсульфонатов) в работе ¹²¹ предложено другое уравнение (в обозначениях работы ⁶⁵)

$$\ln S^* = k \text{ACN} + f(A) - \sigma. \quad (15)$$

Здесь S^* — концентрация соли при РИТ, $k = 0.16$ для всех алкилсульфонатов, $f(A)$ и σ — экспериментально определяемые функции, относящиеся к типу спирта и ПАВ соответственно. Значения отношения σ/k , обозначенного авторами EPACNUS (Extrpolated Alkane Carbon Number at Unit Salinity and no Alcohol), для некоторых микроэмульсионных систем приведены в работе ¹²⁰.

Впоследствии была предложена несколько измененная эмпирическая зависимость между «оптимальными» переменными для неионных ПАВ ^{120, 122}

$$\begin{aligned} \frac{\text{SAD}}{RT} &= \alpha - \text{EON} - k \text{ACN} + bS - \\ &- \phi(A) - c_T(T - 25) + \text{const}, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\text{SAD} = \mu_w^* - \mu_o^* = -RT \ln K_p \quad (17)$$

— величина, равная стандартной работе по переносу молекулы ПАВ из масла в воду (названная Surfactant Affinity Difference); α — постоянный параметр (идентичный параметру a в уравнении (14)), характеризующий тип ПАВ; b и c_T — константы; $\phi(A)$ — эмпирическая функция, зависящая от типа спирта и его концентрации; const — величина, равная $-\ln K_p^*$, определенная для так называемой референтной системы, отвечающей «оптимальной» микроэмульсионной системе. Если использовать выражение (16) для характеристики «оптимальных» микроэмульсий, то с учетом равенства $K_p = K_p^*$ это выражение можно переписать в виде (знаком * отмечены параметры, соответствующие РИТ)

$$c_T(\text{РИТ} - 25) = \alpha - \text{EON}^* - k \text{ACN}^* + bS - \phi(A), \quad (18)$$

что фактически совпадает с уравнением (14).

Таким образом, эмпирическое выражение (18) можно считать попыткой расширения «группового» метода расчета гидрофильно-липофильного баланса по Дэвису молекул ПАВ на случай изменения физико-химических условий среды (концентрации соли и спиртов и др.). Однако в отличие от эмпирического правила Гриффина–Дэвиса выражение (18) слишком громоздкое и его неудобно использовать для систематизации экспериментальных результатов. Кроме того, из-за неясности физического смысла эмпирических параметров данное выражение нельзя применять для новых микроэмульсионных систем, для которых такие параметры неизвестны. В связи с этим снижается эвристическая ценность выражения (18).

Влияние давления на тип микроэмульсионных фаз для сверхкритических жидкостей и устойчивость высококонцентрированных эмульсий. Повышение гидростатического давления приводит к усилению переходов систем Винзора $\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$.^{123, 124} Изменение РИТ с повышением давления не превышает $1 - 2^\circ\text{C}$ на 100 бар для систем, включающих обыч-

ные углеводородные жидкости.¹²³ Однако для сжиженных газов в сверхкритических условиях (P_c , T_c), используемых для получения микро- и макроскопических эмульсий, такая зависимость может быть весьма существенной.^{125, 126} Например, в работе¹²⁵ изучалось влияние давления на фазовые переходы в микроэмульсионных системах $C_{12}E_6$ –пропан–водный раствор соли. Наибольшее число публикаций по этой теме посвящено углекислому газу ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73.8$ бар), который, учитывая его нетоксичность, невоспламеняемость и относительную дешевизну, рассматривают как перспективный заменитель органических растворителей. Вследствие низкой диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1.0$ – 1.6) и слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами (низкое отношение поляризуемости молекулы к ее объему, равное 0.012 – 0.032) сверхкритический CO_2 является (аналогично фторированным маслам) плохим растворителем как для полярных, так и для неполярных жидкостей.¹²⁷ Это свойство позволяет получать на основе сверхкритического CO_2 прямые и обратные эмульсии.¹²⁸

По аналогии с традиционными системами типа вода–масло, для характеристики эмульгирующих свойств ПАВ в системе вода– CO_2 в сверхкритическом состоянии введено понятие «гидрофильно- CO_2 -фильного баланса» (НСВ). Например, в работе¹²⁷ величина НСВ Дэвиса для некоторых ПАВ определяется по формуле

$$\text{НСВ} = 7 - b \ln K_p, \quad (19)$$

где $K_p = c_{\text{CO}_2}/c_w$. Вместе с тем в этой же работе отмечено, что относительная растворимость ПАВ в воде и в сверхкритическом CO_2 зависит от гидростатического давления, плотности CO_2 , а также от температуры. В частности, для серии фторированных ПАВ $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n(\text{OCF}_2)\text{CO}_2\text{NH}_4^+$ было найдено, что с увеличением давления (плотности CO_2) при постоянной температуре наблюдается переход от прямых эмульсий CO_2 /вода к обратным эмульсиям вода/ CO_2 . Плотность инверсии фаз отвечает неустойчивым эмульсиям, или сбалансированным микроэмульсиям. Это связано с тем, что с увеличением плотности CO_2 увеличивается растворимость в нем ПАВ, что приводит к снижению НСВ. Вместе с тем было найдено, что увеличение молекулярной массы ПАВ приводит к обращению фаз от эмульсий прямого типа для ПАВ с $n \approx 2$, к эмульсиям обратного типа для ПАВ с $n > 4$. Все это согласуется с фактом увеличения растворимости ПАВ в сверхкритическом CO_2 с удлинением цепи фторуглеродного заместителя.

Авторами работ^{127, 129–131} проведены измерения межфазного натяжения на границе CO_2 /вода для различных ПАВ как функции давления и температуры. В исследованиях^{128, 132} показано, что γ в области сбалансированных эмульсий стремится к сверхнизкому значению; в частности, установлено, что для высококонцентрированных эмульсий в системе сверхкритический CO_2 –вода РИТ понижается с ростом гидростатического давления (плотности CO_2) (рис. 8). Для систем сверхкритический CO_2 –вода зависимость РИТ от давления может быть включена в эмпирическое уравнение типа (13) и представлена в форме

$$\text{РИТ} \approx \alpha + \sum_{\beta} n_{\beta} + \sum_m \delta_m c_m + f(P), \quad (20)$$

где $f(P)$ — эмпирическая функция давления.

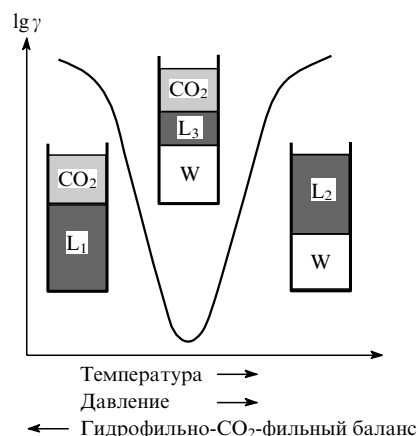


Рис. 8. Схематическое представление фазового поведения и межфазного натяжения в системе вода– CO_2 –ПАВ как функции физико-химических параметров.

L_1 и L_2 — мицеллярные фазы, солюбилизированные CO_2 и водой соответственно.

д. Отклонение от гидрофильно-липофильного баланса

Рассмотренные выше примеры влияния различных параметров на температуру инверсии фаз системы вода–масло–ПАВ показывают, что такая система может быть приведена в состояние сбалансированной микроэмульсии путем изменения температуры при постоянных давлении и «рецептурных» параметрах (n_i , n_j , n_k , c_{el} и c_{al}) или путем изменения перечисленных параметров (которые ведут себя «равноправно» по отношению к температуре) при постоянной температуре. Область «оптимальных» значений этих параметров (включая температуру) отвечает наиболее низким значениям межфазного натяжения и является «опасной» для макроскопических эмульсий.

Выше было отмечено, что область сбалансированной микроэмульсии отвечает температуре гидрофильно-липофильного баланса $T_{\text{НЛВ}}$, при которой молекулы ПАВ системы Винзора 3 солюбилизуют одинаковое количество масла и воды. Очевидно, что и другие параметры в области сбалансированной микроэмульсии отвечают «истинному» гидрофильно-липофильному балансу молекул ПАВ. В связи с этим уравнение типа (20) можно формально рассматривать как уравнение некоторой гиперповерхности в многомерном пространстве этих переменных параметров. Вблизи такой гиперповерхности макроскопические эмульсии характеризуются чрезвычайно низкой устойчивостью, которая возрастает при удалении от гиперповерхности.

В качестве примера на рис. 9 изображена такая «опасная» поверхность (плоскость) в трехмерной системе координат для серии ПАВ типа C_iE_j (система ПАВ–вода–октан). Значения переменных T , n_i и n_j , соответствующие этой поверхности (при других постоянных параметрах), отвечают сбалансированной микроэмульсии. Область переменных над плоскостью отвечает двухфазным системам Винзора 2, а под плоскостью — двухфазным системам Винзора 2. Устойчивые прямые и обратные эмульсии образуются соответственно ниже и выше этой плоскости на удалении ~ 5 – 10°C по оси температур. В первом приближении можно допустить, что по другим переменным ширина «опасного» коридора для макроскопических эмульсий составляет

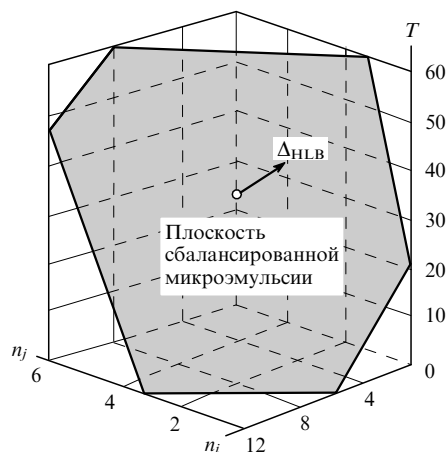


Рис. 9. Плоскость сбалансированной микроэмульсии в координатах переменных T , n_i и n_j для системы ПАВ–вода–октан. Δ_{HLB} — отклонение от гидрофильно-липофильного баланса.

$$\Delta n_i \approx \pm 1,$$

$$\Delta n_j \approx \pm 2,$$

$$\Delta n_k \approx \pm 4.$$

Поверхности, отвечающие сбалансированным микроэмульсиям, могут быть построены и для различных типов масляной фазы. В частности, для тетрадекана «опасная» плоскость, согласно уравнению (11), сместится на $\sim 15^\circ\text{C}$ вверх. Такие графические схемы (см. рис. 9) облегчают поиск оптимальных технологических параметров для приготовления ВКЭ.

Если представить уравнение (20) в виде

$$\Delta_{HLB} = T - \alpha - \sum_{\beta} n_{\beta}, \quad (21)$$

то «рецептурные» переменные, такие как температура, тип ПАВ (его HLB) и масла (его карбоновое число) и другие (см. ниже), сводятся к одной-единственной переменной Δ_{HLB} — отклонению от гидрофильно-липофильного баланса, т.е. от гиперповерхности, которая отвечает минимальному межфазному натяжению, или сбалансированной микроэмульсии. Область $\Delta_{HLB} > 0$ ($\Delta_{HLB} < 0$) отвечает лучшей раствори-

мости ПАВ в масле (воде) и, следовательно, согласно правилу Банкрофта, образованию устойчивых обратных (прямых) эмульсий. Таким образом, по значению Δ_{HLB} можно прогнозировать тип и оценивать устойчивость эмульсии.

III. Физико-химические факторы, определяющие устойчивость эмульсионных пленок к прорыву

Разрушение ВКЭ, т.е. их расслоение на макроскопические фазы — воду и масло, происходит в результате прорыва микроскопических эмульсионных пленок между капельками эмульсии, что приводит к коалесценции капель (рис. 10,а).

В выбранной тройной системе ПАВ–вода–масло в определенных физико-химических условиях (концентрации компонентов, температура, давление, присутствие соли и спиртов и др.) самопроизвольно образуется ВКЭ, тип которой можно спрогнозировать (например, используя правило Банкрофта). При оптимальном выборе физико-химических условий такие ВКЭ могут существовать продолжительное время (недели и месяцы), что свидетельствует о высокой устойчивости к прорыву микроскопических эмульсионных пленок, строение которых аналогично строению бислоевых липидных мембран. В качестве иллюстрации на рис. 10,а представлена микрофотография ВКЭ обратного типа, в которой капельки воды образуют в области контакта устойчивые тонкие пленки, стабилизированные ПАВ.

Факт высокой устойчивости мембраноподобных жидких пленок (черных ньютоновских пленок) хорошо известен и объяснен на основе термофлуктуационного механизма их прорыва.^{133–136} Однако наиболее интересен факт асимметрии их устойчивости, т.е. чрезвычайно низкой устойчивости прямых пленок м/в/м при высокой устойчивости обратных пленок в/м/в и наоборот. В процессе механического диспергирования приблизительно одинаковых объемов масла и воды одновременно образуются эмульсии обоих типов — прямая и обратная. Однако после прекращения диспергирования один из типов эмульсии разрушается практически мгновенно, остается только устойчивая эмульсия. Учитывая, что толщины (h_f) и натяжения (γ_f) жидких пленок обоих типов приблизительно одинаковы (поскольку они стабилизированы одинаковым ПАВ), факт асимметрии их устойчивости невозможно объяснить на основе «классических» представлений о механизмах прорыва.

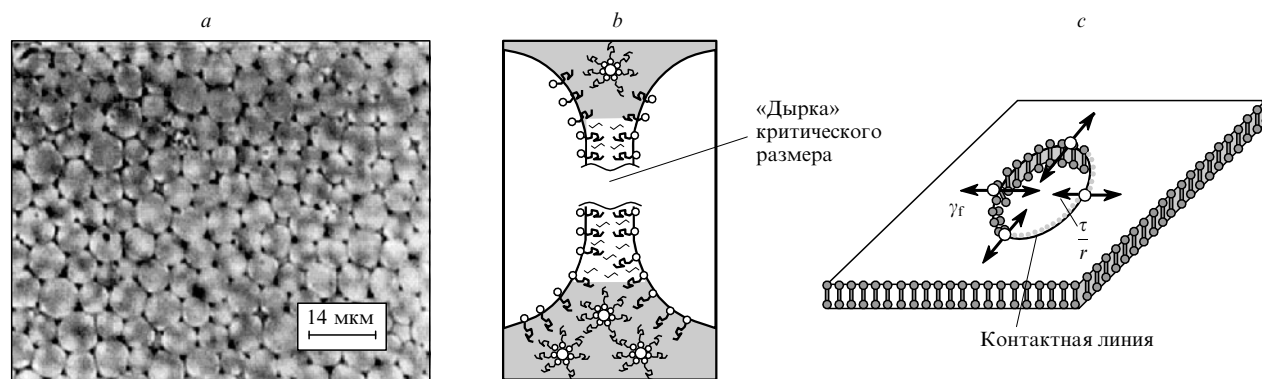


Рис. 10. Микрофотография обратной ВКЭ (а), схема прорыва эмульсионной пленки в результате флуктуационного образования «дырки» (б) и схематическое изображение равновесия «дырки» под действием сил натяжения пленки и линейного давления (с).

1. Термофлуктуационный механизм прорыва эмульсионных пленок

В соответствии с классическими «дырочными» теориями предполагается, что разрушение тонкой жидкой пленки происходит в результате возникновения в ней «дырки» критического размера по термофлуктуационному механизму (см. рис. 10, б). Вероятность разрушения такой пленки пропорциональна больцмановскому фактору $\exp(-E_a/kT)$, где E_a — энергия активации, равная работе образования «опасной дырки». В случае $E_a > kT$ эмульсионные пленки устойчивы к прорыву, а при $E_a < kT$ пленки быстро разрушаются. В варианте «дырочной» теории, разработанной Дерягиным с соавт.^{133, 136} для расчета E_a использована мембранная модель тонкой жидкой пленки, в которой ее толщина условно принимается равной нулю (подробно термодинамические модели тонких жидких пленок рассмотрены в работах^{83, 137}).

Схема действия сил на «дырку» радиусом r в эмульсионной пленке представлена на рис. 10, с. Натяжение мембраны γ_f , являющееся удельной величиной (сила, отнесенная к единице длины), выступает в роли двумерного давления, направленного нормально к границе «дырки» и стремящегося ее увеличить. Положительное линейное натяжение τ обуславливает двумерное капиллярное давление τ/r , препятствующее росту «дырки». При флуктуационном возникновении «дырки» очень малого радиуса, такого что $\gamma_f \ll \tau/r$, происходит ее «схлопывание» под действием линейного натяжения. При возникновении «дырки», радиус которой больше критического $r_{\max} = \tau/\gamma_f$, ее дальнейший рост становится необратимым — происходит прорыв пленки.

Критический радиус $r_{\max}$ и работа, совершаемая системой при возникновении «дырки» критического размера, равная E_a , могут быть определены из условия максимума свободной энергии системы

$$\Delta\Omega = -\pi r^2 \gamma_f + 2\pi r \tau, \quad (22)$$

т.е. из условия

$$\frac{\partial \Delta\Omega}{\partial r} = 0.$$

Первый отрицательный член в выражении (22) отвечает выигрышу в свободной энергии в результате уменьшения площади пленки на величину $A = \pi r^2$, второй положительный член представляет работу сил линейного натяжения τ по созданию контактной линии с периметром $L = 2\pi r$. В результате для энергии активации получаем выражение

$$E_a = \frac{\pi \tau^2}{\gamma_f}. \quad (23)$$

Отметим аналогию между гомогенным зародышеобразованием новой фазы в объеме и «гомогенным» двумерным образованием «дырки».^{138, 139} В первом случае энергия активации образования пузырька (капельки) с критическим радиусом $r_{\max}$ и площадью поверхности $A^* = 4\pi r_{\max}^2$ равна

$$E_a = \frac{1}{3} A^* \gamma,$$

а во втором $r_{\max} = \tau/\gamma_f$, периметр $l^* = 2\pi r_{\max}$, энергия активации

$$E_a = \frac{1}{2} l^* \tau.$$

В рамках «дырочных» теорий влияние толщины жидкой пленки на E_a может быть учтено на основе термодинамической модели жидкой пленки, основанной на представлении о взаимодействующих разделяющих (межфазных) поверхностях.^{83, 137} В соответствии с этой моделью, межфазное натяжение одной из поверхностей пленки выражается через величины γ_f , h_f и расклинивающее давление (Π)¹⁴⁰

$$\gamma = \frac{1}{2} (\gamma_f + \Pi h_f).$$

В этом случае¹⁴¹

$$\tau \approx \frac{1}{2} \pi h_f \gamma_f.$$

С учетом условия $\Pi h_f \ll \gamma_f$, которое обычно выполняется для эмульсионных пленок, можно записать⁴⁰

$$\tau \approx \frac{1}{4} \pi h_f \gamma_f. \quad (23a)$$

Таким образом, выражение для энергии активации разрушения пленки (23) примет вид

$$E_a \approx \frac{1}{16} \pi^3 h_f^2 \gamma_f \approx \frac{1}{8} \pi^3 h_f^2 \gamma. \quad (24)$$

Например, для эмульсионных пленок толщиной $h_f \approx 10$ нм при $\gamma \approx 1 - 10$ мН·м⁻¹ получаем $E_a \approx (4 - 40) \cdot 10^{-19}$ Дж или $E_a \approx (10^2 - 10^3) kT$, что отвечает высокой устойчивости этих пленок к прорыву. В области РИТ, в которой межфазное натяжение принимает низкие и сверхнизкие значения порядка $\gamma \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ мН·м⁻¹ (и ниже), значение энергии активации разрушения составляет $\sim (0.1 - 1) kT$ (и ниже), что приводит к быстрому прорыву пленок и коалесценции капель.

Таким образом, классические «дырочные» теории прорыва пленок правильно описывают резкое снижение устойчивости эмульсий к разрушению в области РИТ, в которой межфазное натяжение имеет низкие и сверхнизкие значения ($\gamma \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ мН·м⁻¹).

2. Асимметрия устойчивости эмульсионных пленок к прорыву

Выше отмечалось, что с помощью «дырочных» теорий нельзя объяснить наблюдаемую асимметрию устойчивости жидких пленок различного типа к прорыву. Например, при использовании неионного ПАВ *n*-додецилполиглицеолового эфира (C₁₂E₅) в тройной системе ПАВ–вода–гептан при 25°C образуется устойчивая ВКЭ гептана в воде.¹¹⁶ Время жизни такой эмульсии составляет несколько дней и даже недель, что условно представлено на рис. 11 в виде зависимости интегральной вероятности $P(t_f)$ разрушения эмульсионных пленок типа в/м/в. Время жизни обратной эмульсии пленки типа м/в/м составляет несколько секунд.

Столь сильное различие в устойчивости к прорыву пленок различного типа не удается объяснить в рамках представлений теории ДЛФО, а также классических «дырочных» теорий прорыва эмульсионных пленок. Действительно, с одной стороны, межфазное натяжение в плоскопараллельных пленках предполагается примерно одинаковым для обоих типов пленок, с другой — толщины пленок воды в масле (м/в/м) или масла в воде (в/м/в) не должны сильно различаться, учитывая приблизительно одинаковые объемы гидрофильной и гидрофобной групп молекулы C₁₂E₅. Можно допустить, что вслед-

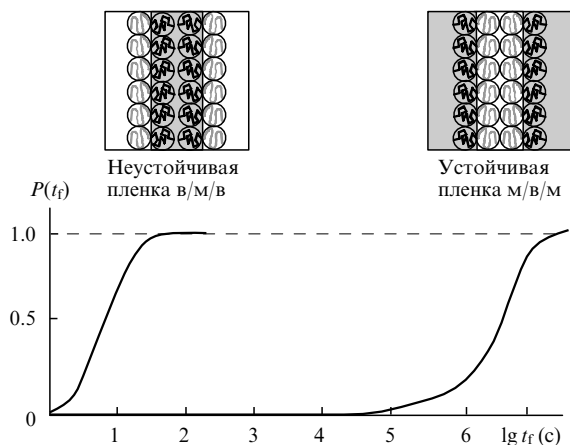


Рис. 11. Зависимость, иллюстрирующая ярко выраженную асимметрию устойчивости эмульсионных пленок к разрушению.

ствие лучшей растворимости этого эфира в воде при 25°C пленка воды будет несколько толще пленки гептана. Однако этим, учитывая выражение (24), нельзя объяснить столь существенное различие (в пределах 6 десятичных порядков) времен жизни (t_f) пленок различного типа (см. рис. 11).

а. Зависимость межфазного натяжения от кривизны поверхности

Объяснить асимметрию устойчивости эмульсионных пленок в рамках «дырочного» механизма их разрушения можно, предположив различие абсолютных значений положительного линейного натяжения τ для пленок в/м/в и м/в/м в выражении (23). Это предположение эквивалентно представлению о зависимости межфазного натяжения от кривизны поверхности,^{84–86,93} которое использовано при выводе выра-

жения (23а), связывающего линейное натяжение с межфазным натяжением в области «дырки». Возможность существования такой зависимости обусловлена энергетическими свойствами насыщенных монослоев ПАВ, в частности латеральным взаимодействием между молекулами ПАВ.

Согласно представлениям теории микроэмульсий,^{91,92} насыщенные монослои ПАВ, разграничивающие водную и масляную фазы внутри лиотропных микроэмульсионных систем, характеризуются собственной кривизной H_0 , определяемой размерами гидрофильной и гидрофобной частей молекул ПАВ в монослое. В таких системах с повышением температуры происходят последовательные взаимные превращения лиотропных мезофаз, начиная от набухших (солюбилизованных маслом) мицелл прямого типа (фаза L_1 в двухфазной системе Винзора 2) в набухшие (солюбилизованные водой) мицеллы обратного типа (фаза L_2 в двухфазной системе Винзора 2) через сбалансированную биконтинуальную фазу L_3 в трехфазной системе Винзора 3). В зависимости от молекулярного строения ПАВ, промежуточными фазами могут быть также гексагональные, кубические и ламеллярная фазы.^{142, 143}

Такие фазовые превращения связаны с изменением собственной кривизны межфазных монослоев неионных ПАВ,^{84,88} которая с повышением температуры меняется от выпуклой к вогнутой относительно водной фазы (рис. 12). Значение собственной средней кривизны

$$H_0 = \frac{1}{2}(H_1 + H_2)$$

(H_1 и H_2 — главные кривизны поверхности) изменяется от положительного к отрицательному; нулевое (H_0) значение принимает при температуре инверсии фаз; значение гауссовой кривизны

$$K_0 = H_1 H_2$$

отрицательно в трехфазной системе Винзора 3, а в двухфазных системах 2 и 2 положительно.

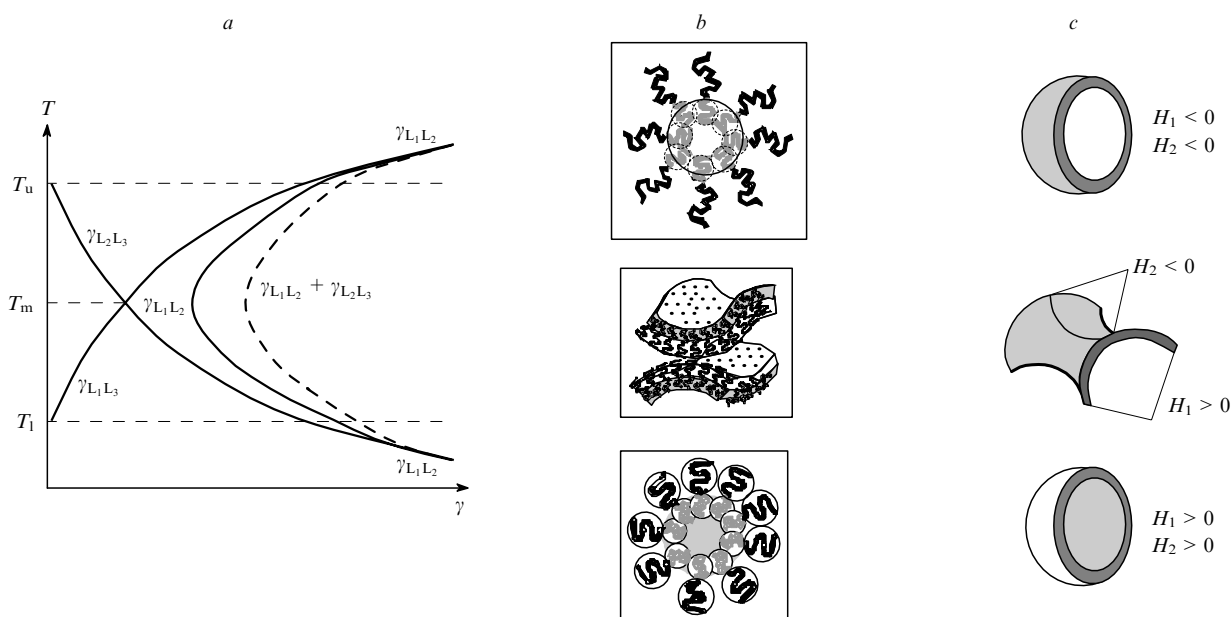


Рис. 12. Температурные зависимости межфазного натяжения в системах Винзора (а), схематическое изображение микроэмульсионных фаз (b) и изменение кривизны монослоев ПАВ (с).

При повышении температуры фаза L_1 распадается на две фазы по достижении нижней критической температуры расслоения T_1 и образуется новая межфазная граница между средней фазой L_3 и водной фазой (фазой L_2). При этом практически вся масса ПАВ из водной фазы L_1 перекачивается в среднюю фазу L_3 , причем концентрация ПАВ в фазе L_1 снижается, что соответствует ее весьма низкой молекулярной растворимости в воде. Кривизна монослоев ПАВ в микроэмульсионных фазах изменяется от сферической в фазе L_1 до практически нулевой в биконтинуальной фазе L_3 . По достижении нижней температуры расслоения T_u граница L_3/L_2 исчезает, и молекулы, переходя из фазы ПАВ, образуют набухшую мицеллярную фазу L_2 . Содержание ПАВ в средней фазе L_3 принимает максимальное значение при температуре инверсии фаз. При этой температуре средняя кривизна равна нулю, а отрицательная гауссова кривизна имеет минимальное значение.

С ростом температуры вначале межфазное натяжение на границе фаз L_1 и L_2 в системе Винзора 2 снижается (см. рис. 12, б) и в интервале температур от T_1 до T_u принимает минимальное (сверхнизкое) значение $\gamma_{L_1L_2} \leq \gamma_{L_1L_3} + \gamma_{L_3L_2}$ (знак неравенства связан с условием устойчивости системы).¹⁴⁴ В момент образования межфазной поверхности L_1/L_3 соответствующее межфазное натяжение $\gamma_{L_1L_3}$ равно нулю и увеличивается с ростом температуры, превращаясь в $\gamma_{L_1L_2}$ после прохождения температуры T_u . Соответственно, межфазное натяжение $\gamma_{L_3L_2}$, являясь продолжением межфазного натяжения $\gamma_{L_1L_2}$ в промежуточной области $T_1 < T < T_u$, снижается с понижением температуры и обращается в нуль при T_u . Следует отметить, что межфазное натяжение на плоской границе раздела L_1/L_2 не связано с существованием средней фазы L_3 , а определяется исключительно кривизной монослоев ПАВ в ней. Можно механически удалять ПАВ из этой фазы по мере ее образования, оставляя только одну межфазную границу (L_1/L_2); при этом зависимость $\gamma_{L_1L_2}(T)$ останется неизменной.

Согласно пионерской идее Хельфриха,⁹⁰ насыщенные монослои ПАВ характеризуются эластичностью.[‡] Это означает, что при деформировании (изгибе или кручении) таких монослоев внешние силы совершают термодинамически обратимую работу, за счет которой увеличивается межфазная свободная энергия монослоев ($\Delta\gamma_c$). Недеформированный монослой ПАВ с собственной кривизной H_0 имеет минимальную свободную межфазную энергию. При его деформировании произойдет увеличение межфазной энергии. В первом приближении это можно описать следующей зависимостью:⁹⁰

$$\Delta\gamma_c(H) = 2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K, \quad (25)$$

где H — реальная кривизна, существующая в данный момент времени; κ и $\bar{\kappa}$ — соответственно модули изгиба и кручения монослоев.

Если в качестве референтного состояния выбрать набухшую сферическую мицеллу с радиусом r_{mic} и рассматривать

монослой ПАВ как недеформированный с собственной кривизной $H_0 = 1/r_{\text{mic}}$, то в приближении Хельфриха из уравнения (25), если пренебречь вкладом от деформации кручения $\bar{\kappa}$, получается выражение для межфазного натяжения плоского монослоя ($H = 0$)

$$\gamma_0 = \Delta\gamma_c(0) + \Delta\gamma_c(H_0) = H_0^2(2\kappa - \bar{\kappa}) \approx \gamma_{\text{min}} + 2\kappa H_0^2. \quad (26)$$

где γ_{min} — некоторое минимальное межфазное натяжение, отвечающее собственной кривизне монослоя.

При выводе уравнения (25) учтено, что в случае сферических поверхностей радиусом R средняя и гауссова кривизны соответственно равны

$$H = H_1 = H_2 = \frac{1}{R},$$

$$K = H^2 = \frac{1}{R^2}.$$

Полагая радиус набухших мицелл $r_{\text{mic}} \approx 2-3$ нм, с учетом оценочных значений модуля изгиба $\kappa = 0.6kT$ (см.⁸⁴) получим следующие величины собственной кривизны и межфазного натяжения плоской поверхности: $H_0 \approx (0.5-0.3) \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$ и $\gamma \approx (0.5-1) \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. Численная оценка для межфазного натяжения $\gamma \approx 1 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ согласуется с результатами экспериментального измерения этой величины для тройных систем ПАВ — вода — масло, образующих устойчивые ВЭК.^{84-86, 93, 143-147}

Если в качестве референтного состояния выбрана плоская межфазная поверхность, то выражение для межфазного натяжения искривленной поверхности имеет вид⁴⁰

$$\gamma_c(H) = \Delta\gamma_c(H) - \Delta\gamma_c(0) = 2\kappa(H^2 - 2HH_0) + \bar{\kappa}K. \quad (27)$$

Следует отметить, что основной вклад в межфазное натяжение вносят составляющие поверхностных сил, связанные с эластической деформацией монослоев ПАВ; межфазное натяжение недеформированных монослоев γ_{min} очень мало и им можно пренебречь. Механизм возникновения эластичности монослоев ПАВ на основе так называемой модели «клиньев» иллюстрирует рис. 13.^{68, 91} В соответствии

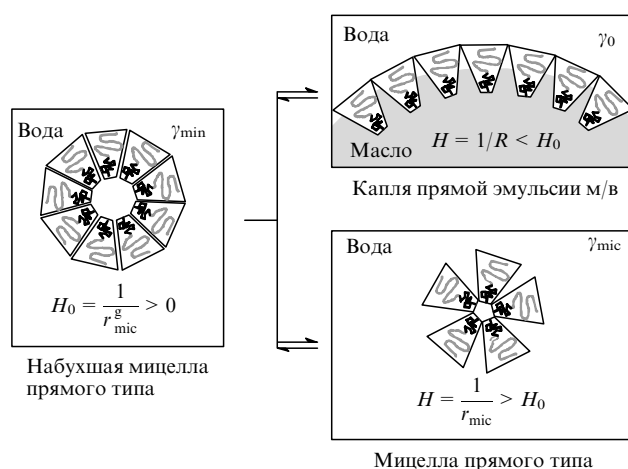


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая влияние латерального взаимодействия между молекулами ПАВ в монослое на межфазное натяжение.

[‡] Понятие эластичности используется для характеристики обратимой деформации так называемых мягких материалов, к которым относят сшитые и физические полимерные гели, эмульсии-гели, а также монослои ПАВ и полимеров. В отличие от упругости, определяемой изменением энтальпии при деформировании тел, эластичность мягких материалов имеет энтропийный характер.

с этой моделью, гидрофильная (ПЭО) и гидрофобная (алкильная) части молекулы ПАВ характеризуются различными собственными объемами, которые условно помещаются в усеченный конус. В ненапряженном состоянии (набухшая мицелла) такие конусы упакованы наиболее плотно в монослой, определяя радиус r_{mic}^g набухшей мицеллы; энергия когезии между латеральными частями молекул при этом будет максимальна. Данное состояние отвечает минимуму свободной энергии монослоя, т.е. минимальному межфазному натяжению γ_{min} . С увеличением радиуса кривизны до $R \gg r_{\text{mic}}^g$, отвечающего капле прямой эмульсии, латеральное взаимодействие между алкильными цепями молекул ПАВ уменьшается, что приводит к увеличению свободной межфазной энергии монослоя до значения γ_0 , которое измеряют экспериментально. Межфазное натяжение эмульсионных капель радиусом $R = 1 - 10$ мкм практически совпадает со значением γ_0 , поскольку выполняется условие $H \ll H_0$.

В случае ненабухших мицелл радиусом $r_{\text{mic}} < r_{\text{mic}}^g$, которые образуются, например, в отсутствие масляной фазы, упаковка молекул ПАВ на их поверхности не будет плотной. Кривизна таких мицелл превышает кривизну набухших мицелл, в результате чего снижается латеральное взаимодействие между гидрофильными цепями молекул ПАВ и увеличивается свободная энергия системы. Это также приводит к росту межфазного натяжения до значения γ_{mic} , которое предположительно много больше, чем γ_{min} , но экспериментально не определяется. Если привести такую систему в контакт с масляной фазой, то произойдет солубилизация молекул масла внутри мицелл (т.е. набухание мицелл) и монослои ПАВ из деформированного состояния перейдут в состояние, отвечающее собственной кривизне плотноупакованных молекул. Таким образом, движущей силой процесса солубилизации мицелл является выигрыш в свободной энергии системы при переходе от напряженного к ненапряженному состоянию монослоев ПАВ.

б. Устойчивые пленки прямой эмульсии в области температур ниже температуры инверсии фаз

В случае устойчивой пленки м/в/м между масляными каплями прямой эмульсии в воде (рис. 14,а), которая отвечает гидрофильным молекулам ПАВ, образующим в водной фазе набухшие мицеллы прямого типа, появление «дырки» связано с затратой энергии. В рамках модели пленки, основанной на представлении о двух взаимодействующих разделяющих поверхностях,^{81,83} при образовании «дырки» радиусом r_h в пленке толщиной h_f образуется новая межфазная поверхность с постоянной кривизной

$$H = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{r_h} - \frac{2}{h_f} \right) \right]$$

и площадью

$$A \approx \pi^2 h_f r_h.$$

В пределах применимости этого упрощенного геометрического описания поверхности «дырки» ее кривизна в самом начале образования при $r_h = h_f/2$ равна нулю ($H = 0$, как у плоской поверхности), а при дальнейшем увеличении r_h становится отрицательной ($H < 0$). Поскольку во всей области изменения радиуса r_h межфазное натяжение остается приблизительно равным γ_0 , то выполняются условия классических «дырочных» теорий прорыва жидкой пленки. Используя аргументацию, применявшуюся при выводе уравнения (24), получим выражения для линейного натяжения и энергии активации разрушения пленки

$$\tau \approx \frac{1}{2} \pi h_f \gamma_0, \quad (28)$$

$$E_a \approx \frac{1}{8} \pi^3 h_f^2 \gamma_0. \quad (29)$$

Численная оценка энергии активации при $h_f \sim 10$ нм и $\gamma_0 \sim 1$ мН·м⁻¹ дает $E_a \sim 200$ kT, что отвечает пленкам, устойчивым к разрушению.

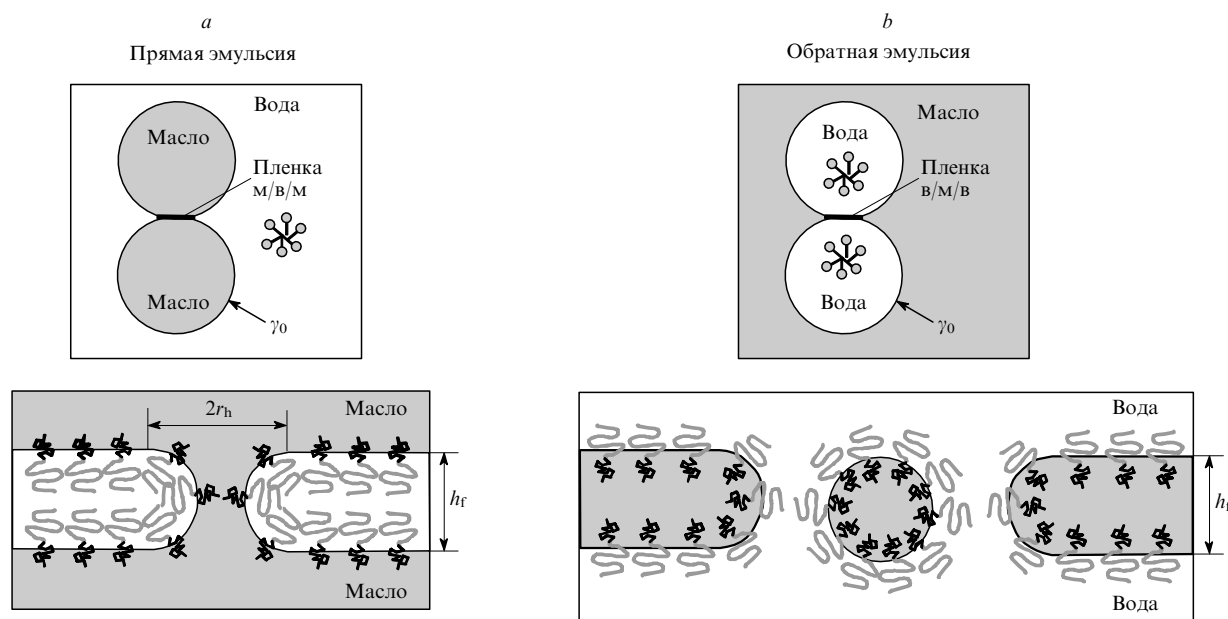


Рис. 14. Схемы процессов разрушения эмульсионных пленок м/в/м (а) и в/м/в (b).

в. Неустойчивые пленки обратной эмульсии в области температур ниже температуры инверсии фаз

В случае образования «дырки» в пленке типа в/м/в между двумя каплями воды в масле (рис. 14, б) кривизна поверхности «дырки»

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{h_f} - \frac{1}{r_h} \right)$$

будет изменяться от нуля при $r_h = h_f/2$ и затем с ростом r_h возрастает; эта положительная величина («поверхность дырки» выпуклая в сторону водной фазы) стремится к значению $H_f = 1/h_f$, близкому к собственной кривизне набухших мицелл H_0 . При этом межфазное натяжение искривленной «поверхности дырки» стремится к минимальному значению $\gamma_{\min}$. В этом случае выражения для линейного натяжения и энергии активации разрушения пленки имеют вид

$$\tau \approx \frac{1}{2} \pi h_f \gamma_{\min}, \quad (30)$$

$$E_a \approx \frac{1}{8} \pi^3 \frac{h_f^2 \gamma_{\min}^2}{\gamma_0}. \quad (31)$$

Численная оценка энергии активации при $h_f \approx 10$ нм и $\gamma_0 \approx 10^{-3}$ мН·м⁻¹ дает $E_a \approx 10^{-3} kT$, что отвечает пленкам, крайне неустойчивым к разрушению. Более того, можно предположить, что жидкая пленка типа в/м/в будет спонтанно диспергироваться на набухшие мицеллы, поскольку такой процесс, как и процесс образования «дырок», практически не требует затраты внешней энергии.

Аналогично можно объяснить устойчивость к разрушению эмульсий обратного типа и неустойчивость эмульсий прямого типа в области температур выше температуры инверсии фаз.

3. Образование эмульсий из мицеллярных растворов методом инверсии фаз

Высококонтентрированные эмульсии можно получать не только «классическим» методом механического диспергирования внутренней фазы в дисперсионной среде с последующим концентрированием дисперсной фазы путем центрифугирования, седиментации или диализа, но также и путем резкого нагрева или охлаждения солюбилизированных мицеллярных растворов ПАВ^{38, 78, 79, 148–151} либо изменения других параметров (например, концентрации электролита, ПАВ) без механического диспергирования.^{57, 152, 153} В частности, прямые ВКЭ (м/в), стабилизированные неионными полиоксиэтилированными ПАВ, образуются при резком снижении температуры мицеллярной фазы L_2 обратного типа (в/м), в то время как обратные ВКЭ (в/м) спонтанно образуются из мицеллярной фазы L_1 прямого типа (м/в) при резком увеличении температуры.

а. Эмпирическая зависимость межфазного натяжения от температуры

При повышении температуры происходят последовательные взаимные превращения лиотропных мезофаз, начиная от набухших (солюбилизированных маслом) мицелл прямого типа (фаза L_1 в двухфазной системе Винзора 2 (см. рис. 3)) в

набухшие (солюбилизированные водой) мицеллы обратного типа (фаза L_2 в двухфазной системе Винзора 2) через сбалансированную биконтинуальную фазу L_3 в трехфазной системе Винзора 3).

В работах^{85, 93, 154} получена полуэмпирическая скейлинговая (масштабированная) зависимость натяжения между двумя фазами (a и b) от температуры в виде

$$\gamma^* = (\tau^*)^2 + 1, \quad (32)$$

где γ^* — приведенное межфазное натяжение, τ^* — температура

$$\gamma^* = \frac{\gamma_{ab}}{\bar{\gamma}_{ab}}, \quad (33)$$

$$\tau^* = \tau \sqrt{-\frac{2\kappa + \bar{\kappa}}{\bar{\kappa}}}.$$

Минимальное межфазное натяжение $\bar{\gamma}_{ab}$ выражается через некоторую масштабную длину

$$\bar{\xi} = \frac{2}{H_l - H_u}$$

(H_l и H_u — кривизны при температурах T_l и T_u соответственно) в виде

$$\bar{\gamma}_{ab} = -\frac{\bar{\kappa}}{\bar{\xi}^2}, \quad (34)$$

а характерный масштаб для температуры определен как

$$t = 2 \frac{T - T_m}{T_u - T_l} \quad (35)$$

при допущении, что

$$H_l - H_u = \alpha(T_u - T_l),$$

α — эмпирический температурный коэффициент, равный $\sim 10^7$ м⁻¹·К⁻¹. С помощью зависимости (32) авторам работ^{85, 93, 154} удалось описать несколько десятков тройных систем ПАВ–вода–масло для неионных ПАВ типа C_nE_j . В частности, было установлено, что для всех систем выполняется соотношение $\kappa \approx -2\bar{\kappa}$, причем средние значения модулей изгиба и кручения оказались равными $\sim 1 kT$ и $\sim 0.5 kT$ соответственно.

Экспериментальные зависимости межфазного натяжения от температуры для ряда тройных систем представлены на рис. 15. Все зависимости характеризуются узкими и глубокими минимумами, отвечающими сбалансированным микроэмульсиям, причем значения минимумов $\gamma_{\min} = \bar{\gamma}_{ab}$ отвечают различным температурам инверсии фаз. Обращает на себя внимание наиболее глубокий минимум для системы $C_{12}E_4$ –октан–вода при $T_m = 12^\circ\text{C}$, который становится менее глубоким и смещается в область более высоких температур с увеличением карбонового числа масла, а также с увеличением гидрофильности молекулы ПАВ (увеличением длины ПЭО или уменьшением длины алкильной группы) и снижением суммарной длины молекулы ПАВ. Для некоторых систем, например в случае фторированного поверхностно-активного вещества $R_8^F E_2 = C_8F_{17}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH$ с длинной фторалкильной цепью, включающей 8 атомов углерода, и перфтордекалина в качестве масляной фазы, температура инверсии фаз расположена в отрицательной области температур.^{147, 155}

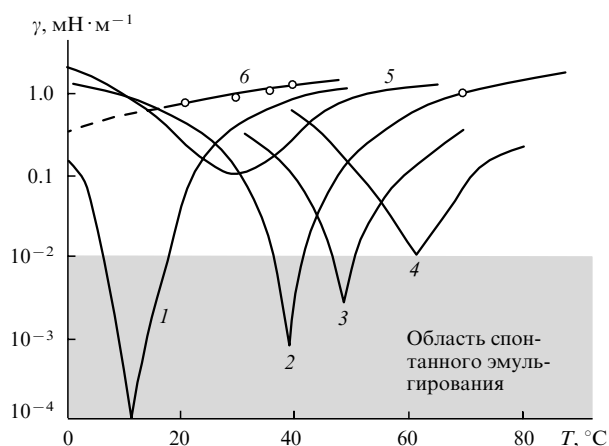


Рис. 15. Температурные зависимости межфазного натяжения для тройных систем ПАВ–вода–масло.

ПАВ: 1–3 — $C_{12}E_5$, 4 — $C_{10}E_5$, 5 — C_8F_3 , 6 — $R_8^F E_2$; масляная фаза: 1, 4 — октан, 2 — декан, 3, 5 — тетрадекан, 6 — перфтордекалин. Область спонтанного эмульгирования (представлена условно) включает системы, перспективные для получения эмульсий-гелей методом РИТ.

6. Механизм образования высококонцентрированных эмульсий из растворов набухших мицелл

В работах ^{8, 37} показано, что размер капель эмульсий-гелей весьма чувствителен к скорости изменения температуры в процессе инверсии фаз. Чем дальше находится система в «опасном» температурном коридоре, где межфазное натяжение имеет низкие и сверхнизкие значения, тем больше средний размер капель эмульсии. Такая корреляция может быть использована для контроля размера капель эмульсий-гелей. Отметим, что инверсию фаз можно реализовать также путем быстрого изменения различных «полевых» параметров, например концентрации соли, ко-ПАВ и др. ^{122, 123} Изменение температуры должно быть осуществлено в течение относительно короткого времени во всем объеме системы — это необходимое условие для предотвращения разрушения эмульсии при сверхнизких значениях межфазного натяжения.

В области нулевой кривизны температурная зависимость межфазного натяжения имеет глубокий и узкий минимум: γ принимает сверхнизкие значения (см. рис. 15). Согласно современным представлениям, появление этого минимума связано с влиянием латерального взаимодействия между молекулами ПАВ на свободную поверхностную энергию системы. В терминах термодинамики межфазных поверхностей это интерпретируется как зависимость межфазного натяжения от эластичности искривленных монослоев ПАВ. ^{84–86, 93}

Выше было отмечено, что основной вклад в межфазное натяжение γ_0 плоской поверхности, находящейся в термодинамическом равновесии с мицеллярным раствором, дает работа, затрачиваемая системой на изгиб сферической поверхности монослоя ПАВ в набухшей мицелле при ее превращении в плоскую поверхность. ⁸⁴ Собственная кривизна монослоя H_0 определяется параметром упаковки молекул ПАВ в монослой, ⁹¹ который, в свою очередь, обусловлен относительными объемами, а также формой гидрофильных и гидрофобных частей молекулы, зависящей от физико-химических параметров («полевых переменных»), таких как T , P , c_{el} , ECN и др.

Например, для неионных ПАВ типа C_iE_j зависимость собственной средней кривизны H_0 монослоя от температуры может быть выражена соотношением ⁸⁴

$$H_0(T) = \alpha(T_0 - T),$$

где $\alpha \approx 1.22 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для тройной системы вода– n -октан– $C_{12}E_5$, T_0 — температура инверсии фаз, равная 32°C для этой системы. При T_0 собственная кривизна монослоя H_0 равна нулю, при $T < T_0$ она положительна, а при $T > T_0$ — отрицательна. Если воспользоваться выражением Хельфриха для межфазного натяжения

$$\Delta\gamma_c(H) = 2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K$$

для сферических капелек, минимизируя свободную энергию ($d\Delta\gamma_c/dH = 0$), получим выражение

$$H_0 = H \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\bar{\kappa}}{\kappa} \right),$$

связывающее H_0 с экспериментально определяемой кривизной H . Полагая, что межфазное натяжение γ_0 равно свободной энергии, затрачиваемой на деформирование монослоя набухшей мицеллы, имеющего собственную кривизну, до нулевой кривизны монослоя на плоской поверхности, получим выражение для межфазного натяжения

$$\gamma_0 = \Delta\gamma_c(H) - \Delta\gamma_c(0) = \gamma_{\min} + 2H^2(\kappa + \bar{\kappa}) - \bar{\kappa}K, \quad (36)$$

где

$$\gamma_{\min} = \frac{kT}{2\pi\xi^2} \ln \frac{\xi}{c},$$

параметры ξ и c — характеристические масштабные длины, получаемые из экспериментов по рассеянию электромагнитного излучения и нейтронов. Полагая для модулей изгиба значения $\kappa = 0.6kT$ и $\bar{\kappa} = 0.3kT$, Стрей показал, ⁸⁴ что уравнение (36) хорошо описывает экспериментальную зависимость $\gamma_0(T)$ для системы вода– n -октан– $C_{12}E_5$. Впоследствии, ⁸⁵ используя теоретическую модель, развитую на основе теории Ландау для трикритических систем, удалось описать ~ 20 систем, включающих ПАВ типа C_iE_j , с помощью уравнения (32), в функции только одного подгонного параметра $\kappa/\bar{\kappa}$. При таком подходе можно связать межфазное натяжение тройных систем со структурными параметрами мицеллярных фаз и на основе этого описать свойства ВКЭ.

В работе ⁴⁰ предложен механизм образования эмульсий-гелей из растворов набухших мицелл, реализующийся в методе инверсии фаз. В качестве иллюстрации на рис. 16 схематически представлены структурные изменения внутри мицеллярной фазы L_1 , образованной ПАВ типа C_iE_j , при повышении температуры. Например, в работе ³⁸ использована система, включающая 0.1 М раствор NaCl, декан и $C_{12}E_4$, причем концентрация последнего в фазе L_1 составляла $c_s = 3\%$, а объемная доля декана, солюбилизированного в мицеллах, была 5–10%. При этих условиях удельная внутренняя площадь поверхности, отвечающая набухшим мицеллам, была порядка $A_{sp} \approx a_1 c_s \approx 10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$, где $a_1 \approx 0.5 \text{ нм}^2$ — площадь, приходящаяся на одну молекулу в межфазном слое в предположении сферичности капелек масла (набухших мицелл), средний радиус которых составляет $\sim 10 \text{ нм}$. Это отвечает среднему числу агрегации ПАВ в мицеллах ~ 100 и среднему расстоянию между капельками $\sim 30 \text{ нм}$. Таким образом, в начале, до нагрева-

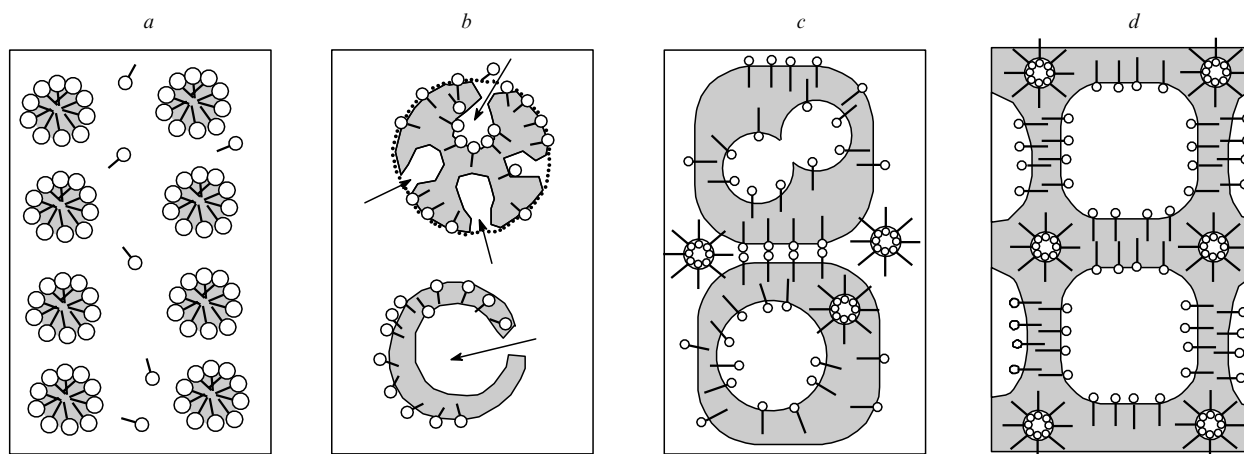


Рис. 16. Схема получения эмульсии-геля обратного типа из раствора набухших мицелл прямого типа (фазы L_1) методом инверсии фаз. *a* — набухшие мицеллы м/в, *b* — спонтанное образование в/м-микрокапелек внутри набухших м/в-мицелл по диффузионному и конвекционному механизмам, *c* — увеличение размера в/м-нанокпелек по механизму оствальдова созревания или путем коалесценции, *d* — коалесценция м/в-капелек и образование эмульсии-геля типа в/м.

ния, система содержала набухшие мицеллы и свободные молекулы ПАВ, концентрация которых была равна их ККМ (см. рис. 16, *a*).

С повышением температуры НЛВ молекул ПАВ снижается из-за дегидратации этоксигрупп. Это приводит к изменению спонтанной кривизны межфазных слоев прямых мицелл от выпуклой до вогнутой по отношению к водной фазе, что способствует образованию мицелл обратного типа. Одновременно растворимость ПАВ в воде снижается, а в масле увеличивается, поэтому возникает диффузионный поток молекул ПАВ через поверхность набухших мицелл. Межфазное натяжение при этом снижается до сверхнизких значений; такой диффузионный поток рождает конвекционные потоки водной фазы, направленные внутрь набухших мицелл, вследствие чего увеличивается их объем и внутри капелек масла образуются микрокапельки воды (рис. 16, *b*). Из-за сверхнизкого межфазного натяжения в температурной области вблизи РИТ имеет место быстрая коалесценция как микрокапелек воды в набухших мицеллах, так и самих набухших мицелл в водной фазе. Однако при быстром нагревании системы время ее нахождения в «опасной» зоне вблизи РИТ невелико, и процесс коалесценции микрокапелек воды не заходит слишком далеко. При температурах выше РИТ образовавшиеся микрокапельки воды становятся устойчивыми к коалесценции, в то время как масляные капельки (набухшие мицеллы) быстро коалесцируют (температурная область неустойчивости эмульсий прямого типа) (рис. 16, *c*). В результате возникает эмульсия обратного типа с относительно маленькими капельками воды (рис. 16, *d*). Вместе с тем если система останется слишком долго в «опасной» области низкого межфазного натяжения, то из-за коалесценции и оствальдова созревания средний радиус капелек воды увеличится. Это было отмечено в работе³⁸.

в. Критерий самопроизвольного образования эмульсий из растворов набухших мицелл

Предложенный механизм самопроизвольного образования эмульсий-гелей вследствие инверсии фаз позволяет предвидеть некоторые ограничения на его реализацию. Действи-

тельно, для образования эмульсий с радиусом капелек R из набухших мицеллярных растворов необходимо, чтобы минимальное межфазное натяжение $\gamma_{\min}$, отвечающее температуре инверсии фаз, было достаточно низким. Характерный радиус капелек воды, возникающих по термофлуктуационному механизму внутри набухших мицелл (см. рис. 16, *b*), можно оценить по соотношению⁴⁰

$$4\pi R^2 \gamma^* \approx kT, \quad (37)$$

где γ^* — критическое (минимальное) межфазное натяжение, выше которого образование капелек воды радиусом R маловероятно. Например, для самопроизвольного образования капелек с $R = 10$ мкм необходимо, чтобы значение γ^* было не выше 10^{-2} мН·м⁻¹ (на рис. 15 область спонтанного эмульгирования для этого частного случая отмечена пунктирной линией).

Анализ представленных на рис. 15 экспериментальных кривых $\gamma(T)$ показал, что эмульсии-гели с таким размером капелек могут быть получены методом инверсии фаз из тройных систем, в которых сверхнизкое минимальное межфазное натяжение меньше 10^{-2} мН·м⁻¹. К таким системам относятся, например, вода–декан– $C_{12}E_5$ и вода–тетрадекан– $C_{12}E_5$. Первая из этих систем была использована в работе Куниеды и соавт.³⁸ для получения эмульсий-гелей типа в/м из растворов набухших прямых мицелл (фазы L_1) при повышении температуры от 20 до 50°C. Вторая система использована в исследовании⁷⁸ для получения эмульсий типа м/в из обратных мицеллярных растворов (фазы L_2) при понижении температуры от 70 до 20°C. В работе⁴⁰ высказаны предположения о том, что более эффективной по сравнению с двумя первыми должна быть тройная система вода–октан– $C_{12}E_5$, для которой $\gamma_{\min} \sim 10^{-4}$ мН·м⁻¹ (см. рис. 15), и что невозможно получить эмульсии-гели методом инверсии фаз в системе вода–тетрадекан– C_8E_3 , поскольку для нее $\gamma_{\min} \sim 10^{-1}$ мН·м⁻¹. Отрицательный результат ожидается также для системы вода–октан– $C_{10}E_5$, если существенно не понизить межфазное натяжение $\gamma_{\min}$ каким-либо методом (например, путем добавления лиотропных электролитов типа NaCl (см. ^{107, 156})).

г. Получение высокодисперсных эмульсий

Невозможность получения эмульсий-гелей методом инверсии фаз не означает, что для этого не могут быть использованы другие методы. Например, устойчивая обратная эмульсия-гель была получена путем механического диспергирования системы вода – перфтордекалин – $R_8^F E_2$.^{51, 157} Такие фторированные эмульсии-гели образуются при комнатной температуре, поскольку их РИТ находится в области отрицательных температур ($\sim -80^\circ\text{C}$).^{71, 72, 158}

В то же время путем диспергирования внутренней фазы вблизи РИТ (в случае, когда РИТ находится в области доступных температур) можно существенно уменьшить затраты энергии на эмульгирование из-за снижения межфазного натяжения при приближении к РИТ. Такой метод получения субмикрометровых эмульсий (или миниемульсий) впервые описан Шиной^{159, 160} и в настоящее время широко используется.⁴⁰ После осуществления эмульгирования в области неустойчивости удаляются от этой «опасной» зоны в область устойчивости эмульсий, повышая (или понижая) температуру на $\sim 10\text{--}20^\circ\text{C}$ для эмульсий обратного (или прямого) типа.

4. Влияние размера молекул ПАВ и латерального взаимодействия в монослоях на устойчивость эмульсий

Выше было отмечено, что при изменении физико-химических параметров (температуры, концентрации соли, ПАВ, ко-ПАВ и др.) в тройной системе могут происходить фазовые переходы, при которых изменяется кривизна монослоев ПАВ. Например, в области относительно низких концентраций ПАВ с повышением температуры в тройной системе, содержащей неионное оксиптированное ПАВ с не очень длинными гидрофильной и гидрофобной цепями, происходит фазовый переход $L_1 \rightarrow L_3 \rightarrow L_2$ (см. рис. 3). В процессе этого перехода средняя кривизна монослоев ПАВ изменяется от положительной для прямых мицелл к отрицательной для обратных мицелл с переходом через биконтинуальную фазу

L_3 (сбалансированную микроэмульсию, или систему Винзора 3), отвечающую нулевой средней кривизне монослоев и образующейся при температуре инверсии фаз. Сбалансированная микроэмульсия может быть получена также путем изменения других физико-химических параметров системы.

а. Влияние жесткости монослоев на устойчивость эмульсионных пленок к прорыву

Монослои ПАВ с не очень длинными гидрофильной и гидрофобной цепями, образующиеся вдали от сбалансированной микроэмульсии, характеризуются низким модулем изгиба $\kappa \approx 1 kT$ — это гибкие монослои.⁸⁴ Согласно уравнению (27), межфазное натяжение даже вдали от сбалансированной микроэмульсии относительно невелико — $0.1\text{--}1 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.^{85, 93, 154}).

Если одновременно увеличивать длину гидрофильной и гидрофобной частей молекул ПАВ при сохранении заданного HLB, то при прочих равных условиях будет увеличиваться латеральное взаимодействие между молекулами ПАВ в монослоях. Вследствие этого в области РИТ возрастает тенденция к образованию ламеллярной фазы L_α вместо лабильной биконтинуальной фазы L_3 , характерной для короткоцепочечных ПАВ (рис. 17,а). В ламеллярной фазе латеральное взаимодействие между примерно одинаковыми по размеру гидрофильными и гидрофобными частями молекул ПАВ в монослое приводит к формированию плоскопараллельных бислоев, разделенных поочередно прослойками воды и масла. Монослои ламеллярной фазы L_α , как и фазы L_3 , имеют нулевую кривизну в области РИТ, однако характеризуются значительно более высокими значениями модуля изгиба — $\kappa \approx 10\text{--}100 kT$, что отвечает жестким монослоям. Поэтому минимум на кривых $\gamma(T)$ становится менее выраженным, причем минимальное межфазное натяжение для ламеллярных фаз существенно возрастает по сравнению с аналогичным значением для фазы L_3 и принимает значения порядка $0.1\text{--}1 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 17,б).¹⁶¹

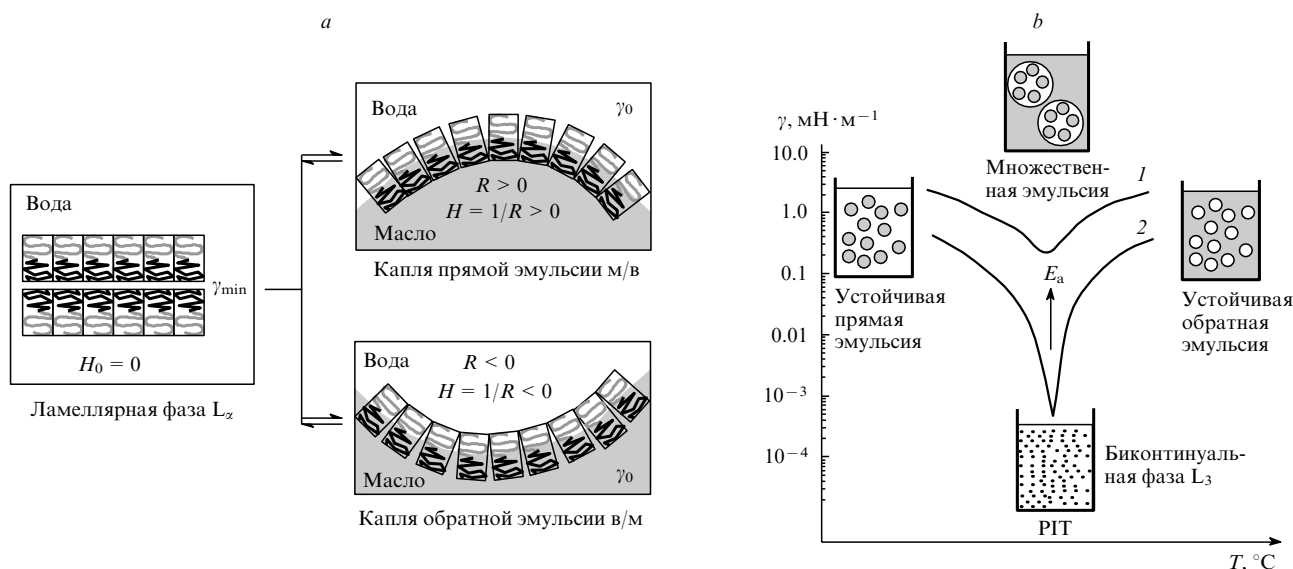


Рис. 17. Схема, иллюстрирующая влияние латерального взаимодействия между молекулами ПАВ в монослоях на устойчивость эмульсий (а), и полуколичественные температурные зависимости межфазного натяжения в них (б).

1 — длинноцепочечные ПАВ, 2 — короткоцепочечные ПАВ.

Например, фторированные ПАВ, характеризующиеся более сильными латеральным гидрофобным и диполь-дипольным взаимодействиями между фторалкильными цепями, имеют более высокие значения межфазного натяжения и образуют ламеллярную фазу при более низких концентрациях, чем нефторированные углеводородные ПАВ.^{39, 72, 158, 162} Образование водородных связей между гидрофильными группами полигликолевых эфиров^{114, 163–165} также приводит к усилению латерального взаимодействия между гидрофильными группами, что способствует образованию ламеллярной фазы молекулами ПАВ.

6. Эмульгирующая способность фосфолипидов

Амфифильные молекулы фосфолипидов с двумя алкильными заместителями способны образовывать двухслойные липидные мембраны и липосомы. В водных растворах с их участием могут формироваться ламеллярные фазы L_α или L_β . Гибкие мембраны типа L_α с жидкокристаллическим («расплавленным») углеводородным ядром образуются ниже критической температуры T_c , которая, например, для дистеарилфосфатидилхолина (ДСФХ) равна 58°C.⁴⁶ Вблизи этой температуры появляются мезофазы ДСФХ с относительно низким модулем изгиба порядка 1 кТ . Ниже T_c образуются мембраны типа L_β с кристаллическим («замороженным») углеводородным ядром. Модуль изгиба соответствующих монослоев увеличивается до $\sim 10\text{ кТ}$ (и выше). В результате эмульсии, стабилизированные фосфолипидами в этой температурной области,^{7, 166} проявляют значительно более высокую устойчивость вблизи РИТ по сравнению с эмульсиями, стабилизированными короткоцепочечными ПАВ, так как образование «дырок» в эмульсионных пленках, имеющих структуру жестких бислойных липидных мембран, требует больших затрат энергии (см. уравнение (31)). Это свойство фосфолипидов используют для получения множественных эмульсий,^{57, 153} для которых характерна относительно высокая устойчивость к прорыву жидких пленок одновременно как прямого, так и обратного типов (рис. 17,а).

Собственная кривизна монослоев близка к нулю, поэтому она весьма чувствительна к изменению физико-химических параметров, таких как строение молекул фосфолипидов, тип масляной фазы, а также температура и соотношение содержаний воды и масла в тройной системе. Изменение этих параметров влечет заметные (положительные или отрицательные) отклонения кривизны от нулевой и, соответственно, изменения эмульгирующего действия фосфолипидов. Например, при комнатной температуре и умеренных концентрациях ДСФХ в тройной системе вода–октан–ДСФХ образуется система Винзора 3 (в которой ламеллярная фаза L_β находится в равновесии с практически чистыми водой и октаном). В этом случае собственная кривизна монослоев ДСФХ на границе вода/октан близка к нулю, и получаются не очень устойчивые эмульсии как прямого, так и обратного типа (или множественные эмульсии). Однако в области температур выше 58°C ДСФХ становится хорошим эмульгатором обратных эмульсий октана в воде, поскольку происходит переход к системе Винзора 2 (в ней ламеллярная фаза L_α находится в равновесии с водой и раствором ПАВ в октане), в которой собственная кривизна монослоев ДСФХ отрицательна. Аналогичный результат, т.е. образование системы Винзора 2 и способность к стабилизации обратных эмульсий, достигается при замене ДСФХ на диолеилфосфатидил-

холин (ДОФХ), для которого характерно образование бислойных липидных мембран типа L_α (для ДОФХ с ненасыщенными олеиновыми жирнокислотными остатками температура фазового перехода составляет -22°C).

Учитывая взаимосвязь между устойчивостью эмульсий и кривизной монослоев фосфолипидов, можно прогнозировать влияние указанных физико-химических факторов на эмульгирующую способность фосфолипидов. Например, известный факт увеличения устойчивости обратных эмульсий при замене фосфатидилхолинов на фосфатидилэтаноламины¹⁶⁷ можно объяснить увеличением отрицательной кривизны фосфолипидных монослоев при замене объемной холиновой группы ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) на более компактную этиламинную группу ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}_3$).⁹⁷ Наблюдаемое увеличение устойчивости обратных эмульсий с уменьшением карбонового числа (длины молекул) масла¹⁶⁷ можно объяснить лучшей «пропиткой» углеводородной части монослоя фосфолипидов молекулами масла с меньшей молекулярной массой, что приводит к большему «набуханию» гидрофобной части монослоя и его большему отрицательному искривлению. Наблюдавшееся автором работы⁷ резкое снижение устойчивости обратных эмульсий воды в октане, стабилизированных ДОФХ, при замене *n*-октана на *n*-фторалкан можно объяснить олеофобностью фторированного масла. Молекулы $\text{n-C}_8\text{F}_{18}$ перестают растворяться в углеводородной части монослоя ДОФХ, что приводит к увеличению его кривизны (в данном случае, к изменению кривизны от отрицательного значения до нулевого).

5. Стабилизация эмульсий жидкокристаллическими фазами и наночастицами

С увеличением концентрации ПАВ в объеме дисперсионной среды происходят фазовые превращения и возникают лиотропные мезофазы (рис. 18). Высококонцентрированные эмульсии, получаемые эмульгированием масляной или водной фаз в такой дисперсионной среде, проявляют свойства гелей; их часто используют в косметологии для получения спреев, лосьонов, кремов и пен.^{14, 16, 152, 168–174} Такие эмульсии применяют также при производстве твердых пен.^{22, 26}

а. Ламеллярные эмульсии

В окрестности РИТ с увеличением концентрации длинноцепочечных ПАВ (например, фосфолипидов) образуется ламеллярная фаза L_α (или L_β). Если концентрация ПАВ достаточно высока для образования ламеллярных полислоев на поверхности капель (рис. 19), то устойчивость эмульсий соответствующего типа существенно возрастает.^{169, 175} Это подтверждается фактом увеличения энергии активации образования «дырки» в полислое; значение E_a может достигать 10^3 кТ (и выше). Такие ламеллярные эмульсии получают на основе как фосфолипидов, так и алкилполигликолевых эфиров с относительно длинными цепочками, например C_{12}E_4 (0.1 М NaCl–декан),³⁸ C_{12}E_5 (вода–декан),¹⁷⁶ C_{12}E_6 (олеиловый спирт–*n*-гексадекан) (см.¹⁷⁷) и др.¹⁷⁸

б. Эмульсии, стабилизированные кубической фазой

При изменении состава тройной системы ПАВ–вода–масло, а также температуры и других физико-химических параметров возможно появление иных лиотропных мезофаз, например гексагональных или кубических (см. рис. 18).

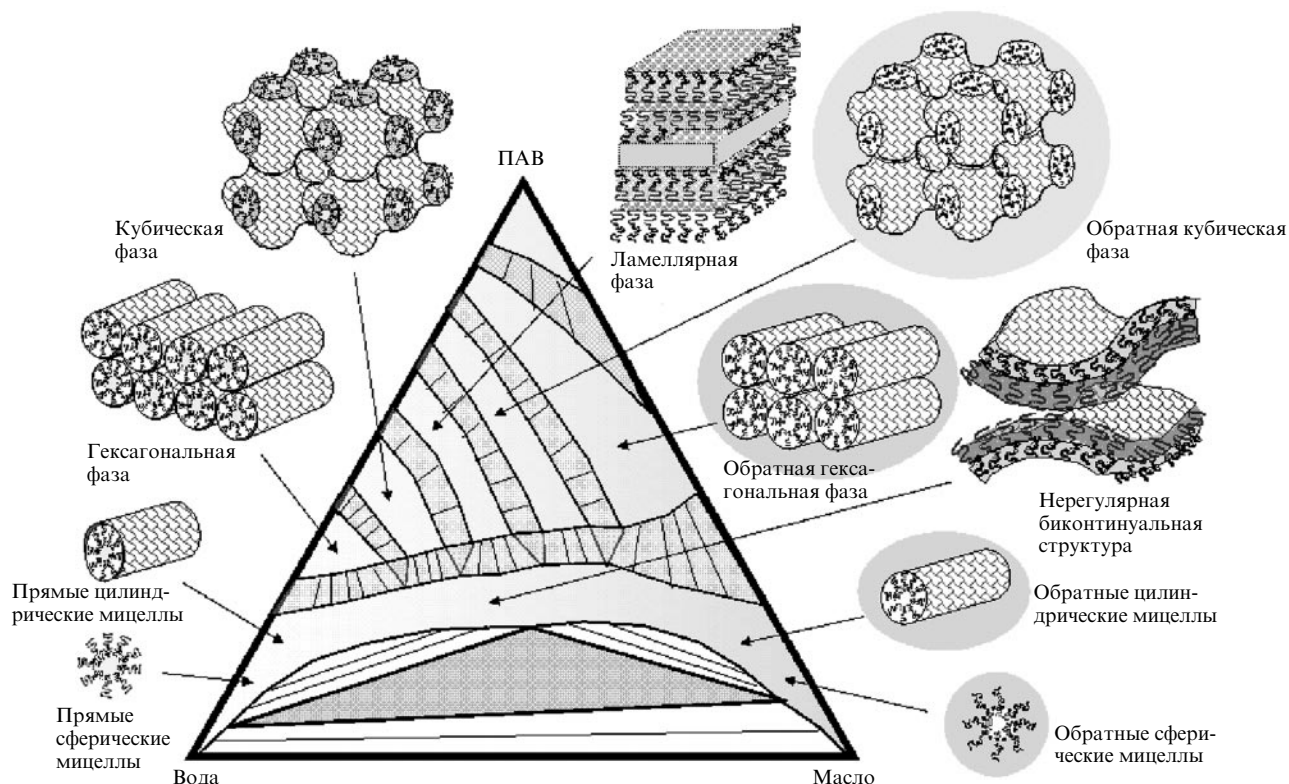


Рис. 18. Схематическое изображение возможных микроэмульсионных структур на диаграмме состояния гипотетической тройной системы ПАВ–вода–масло.

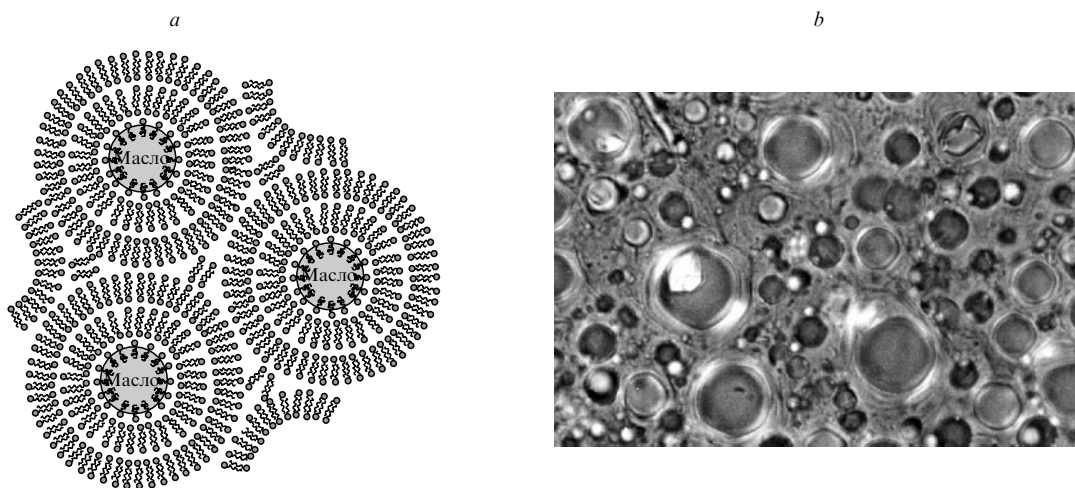


Рис. 19. Схема строения (a) и фотография (b) ламеллярной эмульсии.

Кубическая фаза (рис. 20) характеризуется высокими вязкоэластическими свойствами (модуль сдвига составляет $\sim 10^5$ Па и выше).¹⁴⁷ В кубической фазе, возникающей, например, из мицеллярной фазы L_2 при увеличении концентрации ПАВ, монослой ПАВ организованы таким образом, что водные нанотрубки образуют две взаимопроникающие (но не пересекающиеся) структуры, групповые симметрии которых $Ia3d$ и $Pn3m$ (см. рис. 20,c). В узлах первой структуры сходятся 3 трубки; она является основной для кубической фазы. В узлах второй структуры соединяются 4 трубки;

такая структура образуется только при избытке водной фазы. Удельная внутренняя поверхность кубической фазы $\sim 500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Наибольший интерес для практических применений, например, в косметологии и медицине, представляют ВКЭ как прямого, так и обратного типа,¹⁴⁷ стабилизированные наночастицами кубической фазы (см. рис. 20,b). Внутри таких наночастиц, а также в капельках стабилизированных ими эмульсий, могут быть закапсулированы водорастворимые лекарственные средства,^{146, 147, 179} что позволяет осущест-

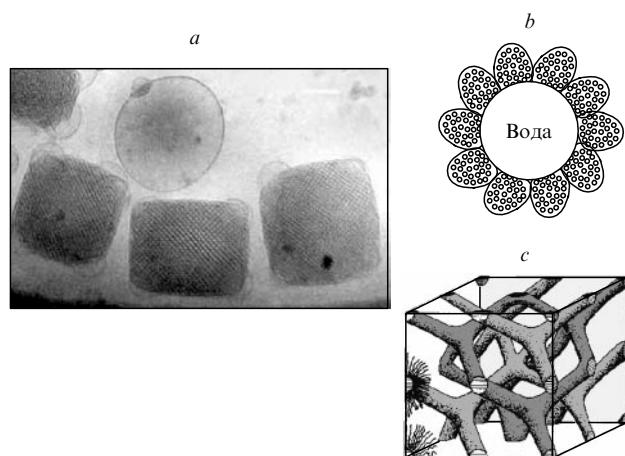


Рис. 20. Микрофотография наночастиц кубической фазы (а), которые могут стабилизировать капельки эмульсии (b), и схема строения этой фазы (с).

влять их пролонгированное выделение путем медленной диффузии. Такие эмульсии образуют слой трехмерной пористой структуры, который защищает кожу от проникновения вредных аэрозолей (табачного дыма, выхлопных газов, и др.).

в. Эмульсии Пикеринга

Эффект стабилизации эмульсий микрочастицами, открытый Пикерингом¹⁸⁰ в начале прошлого века, привлек к себе широкое внимание в последнее десятилетие в связи с возможностью получения новых микропористых материалов с интересными функциональными свойствами.^{181–184} В качестве коллоидных частиц используют латексы,¹⁸⁵ аэросил (диоксид кремния),¹⁸³ стабилизирующие глинистые частицы,¹⁸⁶ pH-чувствительные микрогелевые частицы¹⁸² и др. Для стабилизации эмульсий Пикеринга не требуется применения ПАВ, что существенно сокращает сроки биологических испытаний и утверждения соответствующих рецептов.

Высококонцентрированные эмульсии Пикеринга, стабилизированные полимерными наночастицами. На рис. 21 представлена схема получения прямой эмульсии Пикеринга с отношением объемов масла и воды $\varphi_0 = V_o : V_w = 1$, стабилизированной наночастицами со средним размером $R_p \approx 100$ нм. Частицы получены из биосовместимого полимера Eudragit RS с отношением объемов полимера и воды $\varphi_p = V_p : V_w = 0.05$. Из-за высокой энергии адгезии к межфазной границе вода/гептан практически все наночастицы включены в межфазную поверхность, и средний радиус образующихся капель (R_d) определяется из условия формирования монослоя таких частиц на межфазной поверхности

$$R_d = \frac{k R_p \varphi_0}{\varphi_p},$$

где $k = 1-3$ — параметр упаковки частиц в монослой. После эмульгирования капли масла всплывают вверх и образуют ВКЭ прямого типа.

Фотография концентрированной и микрофотографии капель высококонцентрированной эмульсий представлены на рис. 22. Факт высокой устойчивости эмульсий Пикеринга подтверждается существованием полиэдрической структуры

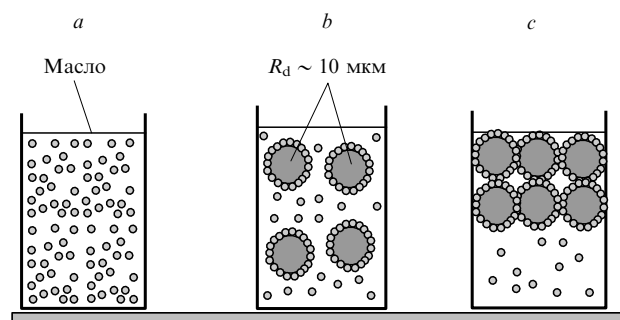


Рис. 21. Схема получения ВКЭ Пикеринга, стабилизированной наночастицами из биосовместимого полимера. а — коллоидные частицы, $R_d = 0.1$ мкм; b — капли масла; с — ВКЭ.

в ВКЭ, характерной для сухих пен (рис. 22,с). При испарении гептана из такой ВКЭ и ее высущивании получается макропористая структура, поверхность ячеек которой образована наночастицами (рис. 22,д).

Механизм стабилизации эмульсионных пленок наночастицами. Представления о механизме эмульгирующего действия низкомолекулярных ПАВ, рассмотренные выше, могут быть применимы для описания устойчивости эмульсий Пикеринга (рис. 23). Аналогом гидрофильно-липофильного баланса для частиц радиусом R_p может служить отношение площадей поверхности частицы, смачиваемых водой и маслом,

$$HLB = \frac{A_w}{A_o} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (38)$$

где θ — контактный угол, или угол смачивания. В случае гидрофильных частиц контактный угол θ с границей раздела масло/вода острый, т.е. такие частицы лучше смачиваются водой, чем маслом. В случае гидрофобных частиц контактный угол θ тупой. При сбалансированном смачивании ($\theta = \pi/2$) значение HLB будет равно единице. Для гидрофильных частиц с $\theta < \pi/2$ величина HLB больше единицы; для гидрофобных частиц с $\theta > \pi/2$ — меньше единицы. Такие

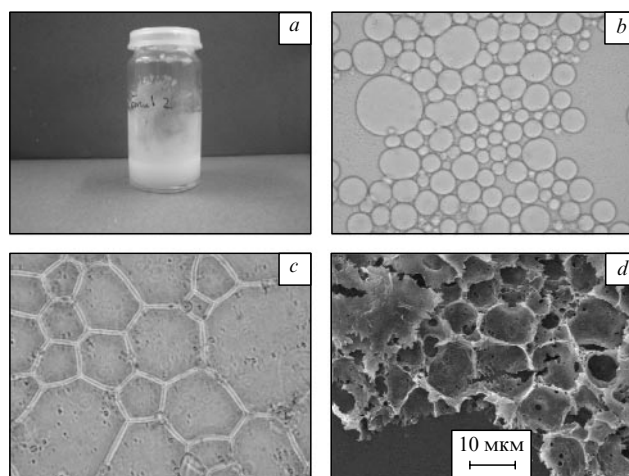


Рис. 22. Фотография концентрированной (а) и микрофотографии высококонцентрированных (b–d) эмульсий, стабилизированных наночастицами из Eudragit RS.

$$\tau \approx \frac{1}{2} \pi h_f \gamma_0,$$

$$\tau \approx \frac{1}{2} \pi h_f \gamma_{\min}$$

соответственно. В результате значения энергии активации прорыва пленок становятся неодинаковыми,

для устойчивых пленок

$$E_a \approx 4h_f^2 \gamma_0 \approx (10^2 - 10^3) kT,$$

для неустойчивых пленок

$$E_a = \frac{4h_f^2 \gamma_{\min}^2}{\gamma_0} \approx (0.1 - 1) kT.$$

Известный факт более высокой устойчивости эмульсий, стабилизированных фторуглеродными неионными ПАВ типа,^{39, 72, 158, 162} по сравнению с нефторированными углеводородными ПАВ связан с более высокой жесткостью монослоев фторированных ПАВ из-за более сильной латеральной адгезии внутри таких слоев. Аналогично этому при добавлении к гидрофильной части молекул ПАВ гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей внутри монослоев таких ПАВ, повышаются жесткость монослоев и устойчивость эмульсий.¹⁶⁴

При одинаковых значениях HLB_D молекул ПАВ (в смысле равенства их коэффициентов распределения K_p в водной и масляной фазах, см. уравнение (3)) увеличение объемов гидрофильных и гидрофобных фрагментов приводит к утолщению жидкой пленки, повышению энергии активации ее прорыва (см. уравнению (29)) и, следовательно, к росту устойчивости эмульсий при прочих равных условиях.

Согласно развиваемым представлениям, влияние физико-химических факторов, например температуры, HLB молекул ПАВ, а также электролитов и неионных добавок, на устойчивость ВКЭ проявляется опосредствовано в их влиянии на собственную кривизну монослоев, т.е. на их межфазное натяжение. Например, в температурной области устойчивости обратных эмульсий ($T > PIT + 10^\circ C$) дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению устойчивости таких эмульсий из-за роста γ_0 . В противоположность этому, в температурной области устойчивости прямых эмульсий ($T < PIT - 10^\circ C$) снижение температуры способствует увеличению времени их жизни. Соответственно, повышение устойчивости прямых эмульсий с удлинением цепи гидрофильного заместителя (с ростом HLB молекулы ПАВ) при заданной температуре обусловлено ростом межфазного натяжения (это связано с повышением PIT, см. рис. 5). В последнем примере следует принять во внимание влияние увеличения капиллярного давления на снижение толщины жидкой пленки и, следовательно, на увеличение вероятности ее прорыва.

Влияние увеличения концентрации ПАВ на устойчивость эмульсий связано⁴⁰ с ростом некомпенсированного осмотического давления, которое производят мицеллы ПАВ в непрерывной фазе. С повышением этого давления площадь микроскопических эмульсионных пленок между каплями эмульсий увеличивается, что, согласно статистической теории прорыва пленок,⁶ приводит к уменьшению среднего времени их жизни по закону $t \approx a_f^{-b}$ (масштабный эффект), где параметр b изменяется в пределах от 1 до 2. Однако с увеличением концентрации ПАВ в объеме дисперсионной среды возникают жидкокристаллические фазы (например, ламеллярная, гексагональные, кубические), тонкие слои которых между

каплями эмульсии имеют более высокую устойчивость к прорыву по сравнению с жидкими пленками типа бислойных мембран. В результате устойчивость эмульсий к расслоению существенно повышается. Стабилизация эмульсий становится еще более высокой при использовании наночастиц.

Литература

1. H.Wennerstrom, O.Soderman, U.Olsson, B.Lindman. *Colloids Surf., A*, **123–124**, 13 (1997)
2. П.А.Ребиндер. *Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика*. Наука, Москва, 1979
3. В.Г.Бабаков. *Физикохимия микроскопических жидких пленок, стабилизированных полимерами. Ч. 1. Термодинамика контактных взаимодействий в жидких средах*. Изд-во Урал. ун-та, Свердловск, 1988
4. В.Г.Бабаков. *Физикохимия микроскопических жидких пленок, стабилизированных полимерами. Ч. 2. Моделирование контактных взаимодействий в полимерсодержащих дисперсных системах*. Изд-во Урал. ун-та, Свердловск, 1988
5. V.G.Babak. *Food Hydrocolloids*, **6**, 45 (1992)
6. V.G.Babak. *Colloids Surf., A*, **85**, 279 (1994)
7. P.Becher. *Emulsions: Theory and Practice*. Rheinhold, New York, 1965
8. P.Becher, M.J.Schick. In *Nonionic Surfactants. Physical Chemistry*. (Ed. M.J.Schick). Marcel Dekker, New York; Basel 1987. P. 435
9. K.J.Lissant. *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 462 (1966)
10. J.M.Williams. *Langmuir*, **7**, 1370 (1991)
11. R.Pal. *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 583 (1999)
12. P.A.Reynolds, E.P.Gilbert, J.W.White. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7012 (2000)
13. A.Bampffield, J.Cooper. In *Encyclopedia of Emulsion Technology*. (Ed. P.Becher). Marcel Dekker, New York 1988. P. 381
14. S.Magdassi. *Colloids Surf., A*, **123–124**, 671 (1997)
15. P.Clement, C.Laugel, J.-P.Marty. *Int. J. Pharm.*, **207**, 7 (2000)
16. N.Jager-Lézer, J.-F.Tranchant, V.Alard, C.Vu, P.C.Tchoreloff, J.-L.Grossiord. *Rheol. Acta*, **37**, 129 (1998)
17. M.P.Krafft, J.G.Riess. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1100 (1994)
18. M.P.Krafft, J.G.Riess. *Biochimie*, **80**, 489 (1998)
19. M.P.Krafft. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **47**, 209 (2001)
20. J.G.Riess, J.G.Weers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 652 (1996)
21. G.J.Lye, D.C.Stuckey. *Colloids Surf., A*, **131**, 119 (1998)
22. J.Esquena, R.Sankar, C.Solans. *Langmuir*, **19**, 2983 (2003)
23. J.Esquena, C.Solans. *Colloids Surf., A*, **183–185**, 533 (2001)
24. C.Shi, Z.Huang, S.Kilic, J.Xu, R.M.Enick, E.J.Beckman, A.J.Carr, R.E.Melendez, A.D.Hamilton. *Science*, **286**, 1540 (1999)
25. М.Б.Генералов *Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ*. ИКЦ «Академкнига», Москва, 2004
26. J.Esquena, C.Solans. In *Emulsions and Emulsion Stability (Surfactant Science)*. Vol. 132. Marcel Dekker, New York, 2006. P. 245
27. N.R.Cameron, D.C.Sherington. *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 163 (1996)
28. H.Maekawa, J.Esquena, S.Bishop, C.Solans, B.F.Chmelka. *Adv. Mater.*, **15**, 591 (2003)
29. A.Pinazo, M.R.Infante, P.Izquierdo, C.Solans. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1535 (2000)
30. P.Clapes, L.Espelt, M.A.Navarro, C.Solans. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1394 (2001)
31. L.Espelt, P.Clapes, E.J.A.Manich, C.Solans. *Langmuir*, **19**, 1337 (2003)

32. H.M.Princen. *Langmuir*, **2**, 519 (1986)
33. F.Sebba. *Foams and Biliquid Foams. Aphrons*. Wiley, New York, 1987
34. O.Sonneville-Aubrun, V.Bergeron, T.Gulik-Krzywicki, B.Jönsson, H.Wennerström, P.Linder, B.Cabane. *Langmuir*, **16**, 1566 (2000)
35. T.D.Dimitrova, F.Leal-Calderon. *Langmuir*, **17**, 3235 (2001)
36. H.Kunieda, C.Solans, N.Shida, J.L.Parra. *Colloids Surf.*, **24**, 225 (1987)
37. H.Kunieda, V.Rajagopalan, E.Kimura, C.Solans. *Langmuir*, **10**, 2570 (1994)
38. H.Kunieda, Y.Fukui, H.Uchiyama, C.Solans. *Langmuir*, **12**, 2136 (1996)
39. J.C.Ravey, M.-J.Stebe, S.Sauvage. *Colloids Surf., A*, **91**, 237 (1994)
40. V.G.Babak, M.-J.Stebe. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **23**, 1 (2002)
41. M.Aronson, H.Princen. *Nature (London)*, **286**, 370 (1980)
42. H.M.Princen, M.P.Aronson, J.C.Moser. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 246 (1980)
43. M.P.Aronson, H.M.Princen. *Colloid Surf.*, **4**, 173 (1982)
44. J.Bibette. *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 474 (1991)
45. J.Bibette, D.Roux, F.Nallet. *J. Phys. II*, **2**, 401 (1992)
46. В.Г.Бабак. *Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования*. Изд-во Урал. ун-та, Свердловск, 1991
47. Н.Б.Урьев *Высококонцентрированные дисперсные системы*. Химия, Москва, 1980
48. G.Ebert, G.Platz, H.Rehage. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **92**, 1158 (1988)
49. H.Princen. *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 150 (1985)
50. M.P.Aronson, M.F.Petko. *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 134 (1993)
51. A.Langenfeld, V.Schmitt, M.-J.Stebe. *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 522 (1999)
52. Y.Hemar, D.S.Horne. *Langmuir*, **16**, 3050 (2000)
53. V.G.Babak. *Langmuir*, **3**, 612 (1987)
54. V.G.Babak. In *Food Colloids. Fundamental of Formulation*. (Eds E.Dickinson, R.Miller). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001. P. 91
55. M.P.Krafft, A.Chittofrati, J.G.Riess. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 251 (2003)
56. C.Solans, J.Esquena, N.Azamar. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 156 (2003)
57. J.-L.Salager, A.Forgiarini, L.Marquez, A.Pena, A.Pizzino, M.P.Rodriguez, M.Rondon-Gonzalez. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108–109**, 259 (2004)
58. W.D.Bancroft. *J. Phys. Chem.*, **17**, 501 (1913)
59. W.C.Griffin. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949)
60. W.C.Griffin. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954)
61. J.T.Davies. In *The 2nd International Congress on Surface Activity. Vol. 1*. Butterworth, London, 1957. P. 426
62. J.T.Davies, E.K.Rideal. In *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York; San Francisco; London, 1963. P. 71
63. K.Shinoda, H.Saito. *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
64. K.Shinoda, H.Saito. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969)
65. M.Bourrel, J.C.Salager, R.S.Schechter, W.H.Wade. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 451 (1980)
66. C.Solans, N.Azamar, J.L.Parra. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **76**, 224 (1988)
67. C.Solans, R.Pons, S.Zhu, H.T.Davis, D.F.Evans, K.Nakamura, H.Kunieda. *Langmuir*, **9**, 1479 (1993)
68. K.Shinoda, S.Friberg. *Emulsions and Solubilization*. John Wiley and Sons, New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore, 1986
69. M.Bourrel, A.Graciaa, R.S.Schechter, W.H.Wade. *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 162 (1979)
70. J.L.Salager, I.Loaiza-Maldonado, M.Minana-Perez, F.Silva. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **3**, 279 (1982)
71. M.Buzier, J.-C.Ravey. *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 20 (1983)
72. J.C.Ravey, M.-J.Stebe. *Colloids Surf., A*, **84**, 11 (1994)
73. R.Pons, O.Carrera, P.Erra, H.Kunieda, C.Solans. *Colloids Surf., A*, **91**, 259 (1994)
74. J.C.Ravey, M.J.Stebe. *Prog. Colloid Polymer Sci.*, **82**, 218 (1990)
75. R.Pons, P.Erra, C.Solans, J.C.Ravey, M.-J.Stebe. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12320 (1993)
76. M.P.Aronson. *Langmuir*, **5**, 494 (1989)
77. T.G.Mason, M.-D.Lacasse, G.S.Grest, D.Levine, J.Bibette, D.A.Weitz. *Phys. Rev. E*, **56**, 3150 (1997)
78. L.Taisne, B.Cabane. *Langmuir*, **14**, 4744 (1998)
79. K.Ozawa, C.Solans, H.Kunieda. *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 275 (1997)
80. K.Shinoda, H.Kunieda. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. (Ed. P.Becher). Marcel Dekker, New York, 1983
81. В.Г.Бабак. В кн. *Физическая энциклопедия. Т. 5. Большая Российская энциклопедия*, Москва, 1998. С. 126
82. В.Г.Бабак. *Успехи химии*. **62**, 747 (1993)
83. V.G.Babak. *Colloids Surf., A*, **142**, 135 (1998)
84. R.Strey. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1005 (1994)
85. H.Leitao, M.M.T.da Gamma, R.D.Strey. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4189 (1998)
86. R.Strey. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 402 (1996)
87. B.P.Binks. *Langmuir*, **9**, 25 (1993)
88. H.T.Davis. *Colloids Surf., A*, **91**, 9 (1994)
89. A.Kabalnov, H.Wennerström. *Langmuir*, **12**, 276 (1996)
90. W.A.Helfrich. *Z. Naturforsch. C*, **8**, 693 (1973)
91. J.N.Israelachvili, D.J.Mitchel, B.W.Ninham. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1525 (1976)
92. D.Andelman, M.E.Cates, D.Roux, S.A.Safran. *J. Chem. Phys.*, **87**, 7229 (1987)
93. T.Sottmann, R.Strey. *J. Chem. Phys.*, **106**, 8606 (1997)
94. M.-F.Ficheux, L.Bonakdar, F.Leal-Calderon, J.Bibette. *Langmuir*, **14**, 2702 (1998)
95. W.D.Bancroft. *J. Phys. Chem.*, **19**, 275 (1915)
96. C.Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. Wiley, New York, 1973
97. C.Fox. In *Emulsions and Emulsion Technology*. (Ed. K.J.Lissant). Marcel Dekker, New York, 1974. P. 701
98. I.B.Ivanov. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1241 (1980)
99. Z.Zapryanov, A.R.Malhotra, N.Aderangi, D.T.Wasan. *Int. J. Multiphase Flow*, **9**, 103 (1983)
100. I.B.Ivanov, P.A.Kralchevsky. *Colloids Surf., A*, **128**, 155 (1997)
101. I.B.Ivanov, K.D.Danov, P.A.Kralchevsky. *Colloids Surf., A*, **152**, 161 (1999)
102. J.H.Hildebrand. *J. Phys. Chem.*, **45**, 1303 (1941)
103. P.Walstra. *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 333 (1993)
104. J.Lyklema. *Colloids Surf., A*, **91**, 25 (1994)
105. K. Shinoda, H. Sagitani. *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 68 (1978)
106. H.Saito, K.Shinoda. *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
107. M.Kahlweit, R.Strey. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 654 (1985)
108. P.A.Winsor. *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. Butterworths, London, 1954
109. P.A.Winsor. *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968)
110. P.A.Winsor. In *Liquid Crystals and Plastic Crystals*. (Eds G.W.Gray, P.A.Winsor). Ellis Horwood, Chichester, 1974. P. 199
111. H.Kunieda, K.Shinoda. *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 107 (1985)
112. J.C.Ravey. *Prog. Colloid Polymer Sci.*, **73**, 107 (1987)
113. K.Shinoda, T.Yamanaka, K.Kinoshita. *J. Phys. Chem.*, **63**, 648 (1959)
114. K.Shinoda, M.Fukuda, A.Carlsson. *Langmuir*, **6**, 334 (1990)
115. B.P.Binks, J.Dong, N.Rebolj. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2335 (1999)
116. R.Aveyard, B.P.Binks, S.Clark, P.D.I.Fletcher. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 3111 (1990)
117. R.Reed, R.Healy. In *Improved Oil Recovery Surfactant and Polymer Flooding*. (Eds D.O.Shah, R.S.Schechter). Academic Press, New York, 1977

118. J.L.Salager, M.Bourrel, R.S.Schechter, W.H.Wade. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **19**, 271 (1979)
119. M.Bourrel, C.Koukounis, R.S.Schechter, W.H.Wade. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1**, 13 (1980)
120. J.L.Salager, R.E.Anton. In *Handbook of Microemulsions Science and Technology*. (Eds P.Kumar, K.Mittal). Marcel Dekker, New York, 1999. P. 247
121. J.L.Salager, J.Morgan, R.S.Schechter, W.H.Wade, E.Vasquez. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **19**, 107 (1979)
122. J.L.Salager. In *Encyclopedia of Emulsion Technology*. (Ed. P.Becher). Marcel Dekker, New York, 1988. P. 253
123. M.Kahlweit, R.Strey, P.Firman, D.Haase, J.Jen, R.Schomacker. *Langmuir*, **4**, 499 (1988)
124. S.Ferdinand, M.Lesemann, M.E.Paulaitis. *Langmuir*, **16**, 10106 (2000)
125. G.J.McFann, K.P.Johnston. *Langmuir*, **9**, 2942 (1993)
126. P.G.Jessop, W.Leitner. *Microemulsions, Emulsions and Latexes in Supercritical Fluids*. Wiley, Weinheim, 1999
127. C.T.Lee, P.A.Psathas, K.P.Johnston, J.de Grazia, T.W.Randolph. *Langmuir*, **15**, 6781 (1999)
128. S.R.P.da Rocha, P.A.Psathas, E.Klein, K.P.Johnston. *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 241 (2001)
129. K.L.Harrison, K.P.Johnston, I.C.Sanchez. *Langmuir*, **12**, 2637 (1996)
130. M.L.O'Neill, M.Z.Yates, K.L.Harrison, K.P.Johnston, D.A.Canelas, D.E.Betts, J.M.De Simone, S.P.Wilkinson. *Macromolecules*, **30**, 5050 (1997)
131. K.L.Harrison, S.R.P.da Rocha, M.Z.Yates, K.P.Johnston, D.Canelas, J.M.De Simone. *Langmuir*, **14**, 6855 (1998)
132. S.R.P.da Rocha, K.L.Harrison, K.P.Johnston. *Langmuir*, **15**, 419 (1999)
133. Б.В.Дерягин, Ю.В.Гутоп. *Коллоид. журн.*, **24**, 431 (1962)
134. Б.В.Дерягин, Г.А.Мартынов, Ю.В.Гутоп. *Коллоид. журн.*, **27**, 357 (1965)
135. Б.В.Дерягин, А.В.Прохоров. *Коллоид. журн.*, **42**, 621 (1982)
136. А.В.Прохоров, Б.В.Дерягин. *Коллоид. журн.*, **49**, 903 (1987)
137. В.Г.Бабаков. В кн. *Термодинамика гетерогенных систем и теория поверхностных явлений. Т. 9*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 1992. С. 82
138. V.G.Babak. *Rev. Chem. Eng.*, **15**, 157 (1999)
139. V.G.Babak. *Colloids Surf., A*, **156**, 423 (1999)
140. В.Г.Бабаков. *Успехи химии*, **61**, 1777 (1992)
141. A.Vrij. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **42**, 23 (1966)
142. U.Olsson, K.Shinoda, B.Lindman. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4083 (1986)
143. B.Lindman, U.Olsson. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **100**, 344 (1996)
144. E.M.Blokhuis, B.Widom. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 424 (1996)
145. V.G.Babak, A.Langenfeld, N.Fa, M.J.Stebe. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **118**, 216 (2001)
146. V.G.Babak, M.-J.Stebe, N.Fa. *Mendeleev Commun.*, (6), 254 (2003)
147. N.Fa, V.G.Babak, M.J.Stebe. *Colloids Surf., A*, **243**, 117 (2004)
148. D.Morales, C.Solans, J.M.Gutierrez, M.J.Garcia-Celma, U.Olsson. *Langmuir*, **22**, 3014 (2006)
149. P.Izquierdo, J.Feng, J.Esquina, T.F.Tadros, J.C.Dederen, M.J.Garcia, N.Azemar, C.Solans. *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 388 (2005)
150. K.Shinoda, H.Kunieda. *Fragrance J.*, **17**, 24 (1989)
151. K.Shinoda, H.Saito. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969)
152. D.J.Miller, T.Henning, W.Grünbein. *Colloids Surf., A*, **183–185**, 681 (2001)
153. S.Sajjadi, F.Jahanzad, M.Yianneskis, B.W.Brooks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3571 (2003)
154. H.Leitao, A.M.Somoza, M.M.T.da Gama, T.Sottman, R.Strey. *J. Chem. Phys.*, **105**, 2875 (1996)
155. M.-J.Stebe, V.Istratov, A.Langenfeld, V.A.Vasnev, V.G.Babak. *J. Fluorine Chem.*, **119**, 191 (2003)
156. M.Kahlweit. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1281 (1995)
157. A.Langenfeld, F.Lequeux, M.-J.Stebe, V.Schmitt. *Langmuir*, **14**, 6030 (1998)
158. J.C.Ravey, M.-J.Stebe, S.Sauvage. *J. Chim. Phys. Phys.-Chem. Biol.*, **91**, 259 (1994)
159. K.Shinoda, M.Hanrin, H.Kunieda, H.Saito. *Colloids Surf.*, **2**, 301 (1981)
160. K.Shinoda, H.Kunieda. *Yukagaku*, **30**, 368 (1981)
161. A.Kabalinov, J.Weers, R.Arlauskas, T.Tarara. *Langmuir*, **11**, 2966 (1995)
162. S.Rocca, M.-J.Stebe. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10490 (2000)
163. Л.Л.Гервиц, К.Н.Макаров, М.Ю.Плетнев. *Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева*, **30**, 578 (1985)
164. M.-J.Stebe, V.Babak, L.Gervits. *J. Fluor. Chem.*, (2008) (in the press)
165. S.Mele, S.Murgia, F.Caboi, M.Monduzzi. *Langmuir*, **20**, 5241 (2004)
166. A.Kabalinov, T.Tarara, R.Arlauskas, J.Weers. *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 227 (1996)
167. J.M.Seddon. *Biochim. Biophys. Acta*, **1031**, 1 (1990)
168. T.Förster, W.von Rybinski, A.Wadle. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **58**, 119 (1995)
169. T.Engels, W.von Rybinski. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1313 (1998)
170. T.Gao, J.-M.Tien, Y.-H.Choi. *Cosmetics Toiletries*, **118**, 41 (2003)
171. H.Kunieda, N.Masuda, K.Tsubone. *Langmuir*, **16**, 6438 (2000)
172. T.F.Tadros, C.Dederen, M.C.Taelman. *Cosmetics Toiletries*, **112**, 75 (1997)
173. T.Tadros, S.Leonard, M.-C.Taelman, C.Verboom, V.Wortel. *Cosmetics Toiletries*, **121**, 89 (2006)
174. L.K.Shrestha, R.G.Shrestha, C.Solans, K.Aramaki. *Langmuir*, **23**, 6918 (2007)
175. T.Engels, T.Förster, W.von Rybinski. *Colloids Surf., A*, **99**, 141 (1995)
176. M.Häger, K.Holmberg, U.Olsson. *Colloids Surf., A*, **189**, 9 (2001)
177. M.-J.Rang, C.A.Miller. *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 179 (1999)
178. N.Uson, M.J.Garcia, C.Solans. *Colloids Surf., A*, **250**, 415 (2004)
179. C.-M.Chang, R.Bodmeier. *Int. J. Pharm.*, **173**, 51 (1998)
180. S.U.Pickering. *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001 (1907)
181. N.Saleh, T.Sarbu, K.Sirk, G.V.Lowry, K.Matyjaszewski, R.D.Tilton. *Langmuir*, **21**, 9873 (2005)
182. S.Fujii, E.S.Read, B.P.Binks, S.P.Armes. *Adv. Mater.*, **17**, 1014 (2005)
183. C.A.Prestidge, S.Simovic. *Int. J. Pharm.*, **324**, 92 (2006)
184. A.D.Dinsmore, M.F.Hsu, M.G.Nikolaides, M.Marquez, A.R.Bausch, D.A.Weitz. *Science*, **298**, 1006 (2002)
185. K.Golemanov, S.Tcholakova, P.A.Kralchevsky, K.P.Ananthapadmanabhan, A.Lips. *Langmuir*, **22**, 4968 (2006)
186. S.Abend, N.Bonnke, U.Gutschner, G.Lagaly. *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 730 (1998)

HIGHLY CONCENTRATED EMULSIONS. PHYSICOCHEMICAL PRINCIPLES OF THE PREPARATION AND STABILITY

V.G.Babak

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-5085*

The theoretical and experimental works dealing with highly concentrated emulsions are critically analysed. The views on the relationship between the stability of surfactant-stabilised emulsions and the properties of microemulsion phases formed in surfactant – water – oil ternary systems are considered. The empirical criteria and rules that can be used to predict the type and stability of emulsions are presented. The physicochemical factors determining the rupture stability of emulsion films are discussed. Bibliography — 186 references.

Received 31st March 2008