

Г.А.Григорьев,  
\*Р.Г.Аллахвердов,  
\*Ю.Ю.Столяров

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Московский институт фармацевтических  
реактивов «РЕФАРМ»

## ОЦЕНКА МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПО РЕОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ

УДК 648.18

**Н**а основе полных реологических кривых структурированной эмульсии типа масло в воде (м/в) с объемной долей масляной фазы от 0,12 до 0,32 определены пределы текучести и средний диаметр частиц масляной фазы. С использованием формулы Дерягина, а также формулы для предела текучести структурированных эмульсий, получена формула, позволяющая произвести по экспериментальным данным оценку межфазного натяжения на границе частица масляной фазы – среда ( $\sigma_{ч-с}$ ). Показано, что  $\sigma_{ч-с}$  в таких системах составляет  $\sigma_{ч-с} \approx 0,3$  мН/м и в исследованном интервале объемных долей остается приблизительно постоянной. Проведена сравнительная оценка этой величины для такого типа систем, полученная с использованием константы Гамакера.

Межфазное натяжение является важнейшим фактором, определяющим как получение, так и устойчивость систем. Обычно эмульсии получают путем диспергирования одной фазы в другой в присутствии эмульгатора. Для получения микроэмульсий используют дополнительно массоперенос эмульгатора из одной фазы в другую либо химическую реакцию на межфазной границе. В последнем случае происходит резкое снижение межфазного натяжения, которое приводит к потере устойчивости межфазной границы и самодиспергированию.

Многие исследователи (Ребиндер П.А., Жуховицкий А.А. и др.) полагали, что процессы на межфазной границе могут привести к снижению межфазного натяжения до критических значений или даже нулевого значения. К сожалению, мы не располагаем данными о том, что происходит с межфазным натяжением в первый момент после потери межфазной

границей устойчивости из-за очень высокой скорости процесса и локализации его в очень тонком слое (моно- или бислое).

В связи с особой важностью этой проблемы в литературе известно большое количество работ по исследованию этих процессов на модельных системах [1-8]. Измерения проводились методом висящей капли или методом пластинки Вильгельми. Однако все данные получены как минимум через 1 сек после начала процесса.

Можно полагать, что в первый момент межфазное натяжение может перейти в отрицательную область и затем установиться за счет релаксационных процессов при окончательном формировании структуры на низком, но постоянном уровне. До настоящего времени, к сожалению, нет методов непосредственного определения межфазного натяжения на границе частица – среда  $\sigma_{ч-с}$  в сформированной дисперсной системе. Очевидно, что такие данные были бы полезны для оценки устойчивости дисперсной системы.

В настоящей работе предлагается способ оценки межфазного натяжения на границе частица – среда на основе реологических данных для структурированных систем.

На полных реологических кривых таких систем отчетливо наблюдается предел текучести  $P_T$  при переходе системы из вязкоупругого в вязкопластическое состояние [9]. Как показано в работе [10, с.84], предел текучести связан с силой связи частиц в структуре  $F$ , структурным фактором  $S(\varphi)$ , зависящим от объемной доли масляной фазы  $\varphi$ , и средним диаметром частицы  $d$ :

$$P_0 \approx \tilde{N}(\varphi) \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

Кроме того, в этой же работе показано, что для эмульсий, имеющих диаметр капель  $d \approx 1 \div 100$  мкм, взаимодействие частиц определяется практически только межфазным натяжением.

Тогда  $F$  можно выразить по формуле Дерягина:

$$F = \pi d \sigma_{ч-с} \quad (2)$$

где  $d$  – диаметр частицы,  $\sigma_{ч-с}$  – межфазное натяжение на границе частица-среда. Подставляя (2) в (1), получим:

$$\sigma_{ч-с} \approx \frac{D_0 d}{\pi C(\varphi)} \quad (3)$$

Необходимые для оценки межфазного натяжения параметры  $d$  и  $P_T$  определяются непосредственно в эксперименте. Структурную константу  $C(\varphi)$  можно получить из исследования структурной сетки, образуемой дисперсной фазой. К сожалению, мы пока не располагаем информацией о реальной структуре в таких системах. Поэтому для приблизительной оценки  $\sigma_{ч-с}$  можно использовать некоторые существующие структурные модели. Так, в работе [11] постулируется, что частицы объединяются в пространственную сетку прямолинейных цепочек, вытянутых в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Цепочки пересекаются друг с другом, образуя узлы. В этом случае, согласно модели, можно выразить структурный фактор  $C(\varphi)$  через объемную долю дисперсной системы следующей формулой:

$$\tilde{N}(\varphi) = \frac{3\varphi/2\pi}{\cos^2\left(\frac{\pi}{3} - \frac{1}{3}\arccos\sqrt{\frac{6\varphi}{\pi}}\right)} \quad (4)$$

К сожалению, более детальными моделями, учитывающими фрактальную размерность, мы не располагаем. Поэтому для оценки  $\sigma_{ч-с}$  по формуле (3) мы использовали (4). Для определения пределов текучести было изготовлено ряд эмульсий типа м/в. В качестве масла использовалось вазелиновое масло в смеси со стеариновой кислотой, а водная фаза содержала 1,5% триэтаноламина. Полная реологическая кривая ПРК определялась на вискозиметре ВПЭ-1М при термостатируемой температуре 25°C.

Полученные результаты представлены в координатах линейной формы ПРК в зависимости логарифма вязкости  $\ln\eta$  от логарифма относительной скорости  $\ln\dot{\gamma}$ . Предел текучести  $P_T$  находили путем совместного решения линейных уравнений для вязкоупругой и вязкопластической области. Средний диаметр частиц определяли оптическим микроскопом путем многократных измерений. Структурный фактор определялся для различных объемных долей масляной фазы по формуле (4). По этим данным по формуле (3) проводили оценку межфазного натяжения на границе частица масляной фазы – среда. Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

$\varphi$	$C(\varphi)$	$P_T, \text{Н}$	средний размер капли $d$ , в $10^{-6}$ м	$\sigma_{ч-с}$ согласно формуле (3), мН/м	$\sigma_{ч-с}$ , согласно формуле (5), мН/м
0,12	0,1	17,5	4,8	0,27	0,16-0,20
0,135	0,115	25,6	4,8	0,34	
0,16	0,135	22,0	4,8	0,25	
0,185	0,175	33,4	4,8	0,30	
0,20	0,180	38,5	4,8	0,33	
0,20	0,180	41,7	4,8	0,35	
0,20	0,180	44,7	4,8	0,38	
0,32	0,32	64,1	4,8	0,30	
$\sigma_{ср} = 0,32 \pm 0,4$					

Как следует из таблицы 1, расчет межфазного натяжения на границе частица масляной фазы – среда дает низкие и достаточно хорошо воспроизводимые значения межфазного натяжения. При изменении объемной доли от 0,12 до 0,32 величина  $\sigma_{ч-с}$  остается практически постоянной. К сожалению, сравнить полученное значение  $\sigma_{ч-с} \approx 0,32 \pm 0,4$  мН/м с другими экспериментальными измерениями этой величины не представляется возможным в связи с отсутствием методов непосредственного измерения межфазного натяжения на этой границе после образования дисперсной системы.

Очень приближенную оценку этой величины можно произвести с использованием эффективной константы Гамакера по формуле, приведенной в работе [12, с. 317]:

$$\sigma_{ч-с} \approx \frac{A^*}{24\pi h^2} \quad (5)$$

Значение эффективной константы Гамакера в таких расчетах принимается по

данным различных источников  $A^* \approx (0,8 \div 1) \cdot 10^{-19}$  Дж. За толщину слоя можно принять расстояние между каплями масляной фазы, разделенной поверхностным слоем стеариновой кислоты, определяемым её радикалом. Длину радикала можно оценить по длине связи С-С,  $\delta \approx 1,42$  Å. Поскольку в радикале стеариновой кислоты число таких связей  $n=17$ , то общий размер радикала составит  $h \approx n \cdot \delta = 17 \cdot 1,42 \approx 24$  Å. Использование этих данных в формуле (5) приводит к значению  $\sigma_{ч-с}$  в интервале  $\sigma_{ч-с} = 0,16 \div 0,2$  мН/м.

Таким образом, такая оценка достаточно хорошо по порядку величины совпадает с результатами, полученными при расчётах из экспериментальных данных для такого типа систем.

В заключение следует отметить, что по полной реологической кривой можно произвести расчет межфазного натяжения и на границе твердая частица – среда, в структурированной суспензии, для которой также отсутствуют методы измерения межфазного натяжения.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. M. Vermeulen, P. Joos, Ghosh. J. of Colloid and Interface Science, 1990, vol.140, №11
2. M. Vermeulen, P. Joos. Colloids and Surfaces, 1988, vol.33, p.337-346
3. J. Rudin, C. Bernard, D.T.Wasan. Ind. Eng. Chem. Res., 1994, vol.33, p.1150-1158
4. J. Rudin, D.T.Wasan. Colloids and Surfaces, 1992, vol.68, p.67-79
5. J. Rudin, D.T.Wasan. Colloids and Surfaces, 1992, vol.68, p.81-94
6. C.A.Miller. Colloids and Surfaces, 1988, vol.29, p.89-102
7. M. Vermeulen, P. Joos. Colloids and Surfaces, 1989, vol.36, p.13-27
8. Григорьев Г.А., Ингерова Т.В. Журн. физ. химии, 1998, т.72, №6, с.1103-1105
9. Григорьев Г.А., Золкина Н.К., Столяров Ю.Ю., Аллахвердов Г.Р. Журн. физ. химии, 2001, т.75, №10, с.1843-1845
10. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М., Химия, 1992, 256 с.
11. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис Л.Я. ДАН СССР, 1964, т.154, №3, с.695
12. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия, Изд-во МГУ, 1982, 348 с.