

УДК 541(183.12+64)

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПЛЕНОК,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

Бабак В. Г., Монисова Р. А., Нестерова В. И., Мейя Н. В.,
Круглова Н. А.

Изучена устойчивость микроскопических эмульсионных пленок воды в гептане, стабилизованных адсорбционными слоями полиэлектролитов (полиакриловой кислоты), натриевой соли карбоксиметилцеллюзы, в зависимости от молекулярной массы и концентрации полиэлектролита, pH, ионной силы раствора, времени формирования адсорбционного слоя. Показано, что эффективность стабилизирующего действия полиэлектролитов определяется конформационным состоянием макромолекул и межмолекулярными взаимодействиями в адсорбционном слое.

Устойчивость концентрированных эмульсий, стабилизованных полимерами, определяется устойчивостью микроскопических эмульсионных пленок (МЭП), возникающих в области контакта капель эмульсии. Положительное расклинивающее давление в МЭП [1], вызванное отталкиванием двойных электрических слоев и полимерных цепей внешней части адсорбционных слоев (АС), препятствует сближению межфазных поверхностей на такое расстояние (порядка 10 нм), на котором молекулярное притяжение приводит к необратимому утоньшению и прорыву МЭП.

Стабилизирующую способность полиэлектролитов связывают со «стечерическим» отталкиванием взаимодействующих функциональных групп ПЭ [2]. Эффективность стабилизирующего действия (ЭСД) [3] полиэлектролитов зависит от конформационного состояния макромолекул в АС, определяемого их цепным строением, степенью ионизации, внутримолекулярной подвижностью, межмолекулярными взаимодействиями, а также физико-химическими и кинетическими факторами. Для практических приложений учет зависимости ЭСД полиэлектролитов от времени имеет принципиальное значение, поскольку в реальных технологических процессах эмульгирования, перемешивания, транспортирования и т. п. формирование МЭП происходит в неравновесных условиях на фоне процессов адсорбции, конформационной перестройки макромолекул в АС и структурообразования в АС за счет образования связей между активными функциональными группами взаимодействующих макромолекул.

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение влияния физико-химических и кинетических факторов на устойчивость МЭП водных растворов полиэлектролитов в гептане.

Физико-химические параметры полиэлектролитов

Полиэлектролит	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$[\eta] \cdot 10^2$, дм ³ /кг	$M \cdot 10^{-5}$	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$, нм	A , нм
ПАК-1	1,02	0,5	0,55	21	2,4
ПАК-3	2,6	1,2	1,7	42	2,9
ПАК-4	3,16	1,4	2,1	47	3,0
ПАК-6	9,5	5,0	10,0	120	4,0
Na-КМЦ	3,3	6,6	1,	68	15,0

Характеристика объектов исследования приведена в таблице. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), полученная карбоксиметилированием щелочной целлюлозы, имела степень полимеризации 650 и степень замещения по карбоксильным группам 85. Na-КМЦ дополнительно очищали переосаждением из водного раствора в ацетон.

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали в лабораторных условиях методом радикальной полимеризации в водно-этанольных растворах в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты в качестве инициатора полимеризации при $75\pm0,5^\circ$. Фракционирование ПАК проводили методом дробного осаждения серным эфиром из водно-этанольного раствора. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Степень ионизации полизэлектролитов определяли методом потенциометрического титрования на pH-метре типа «pH-метр 673 М».

Коэффициент седиментации S_0 образцов определяли на ультрацентрифуге «Вескман-Е» с УФ-сканирующей системой при скорости вращения ротора 60 000 об/мин при 20° .

Характеристическую вязкость растворов полизэлектролитов в θ -растворителе (0,2 м. раствор NaCl) измеряли вискозиметром Уббелоде при $T=20\pm0,1^\circ$ и pH 7. MM определяли по характеристической вязкости согласно работам [4] и [5] для ПАК и Na-КМЦ соответственно. Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул полизэлектролитов и величину сегмента Куна A , характеризующего термодинамическую гибкость макромолекулярной цепи, рассчитывали по методике [4].

Микроскопические эмульсионные пленки МЭП формировали путем сведения в контакт и сжатия известной силой f_p двух капель гептана в растворе полизэлектролита концентрации c по методике, описанной в работе [6]. Устойчивость МЭП характеризовали временем жизни τ капель до коалесценции. Измерения τ проводили при контролируемых параметрах c , времени формирования t_f АС полимера (т. е. времени нахождения капель в растворе до их сведения в контакт), температуры T , площади s пленки, а также pH-среды и ионной силы раствора (концентрация электролита $\text{NaCl} - c_{\text{эл}}$). Концентрацию с полизэлектролитов варьировали в пределах $10^{-7} - 10^{-1}$ моль/дм³. Параметры t_f , T и s во всех опытах были равны соответственно 180 с, $20\pm1^\circ$ и $(20\pm5)\cdot10^{-10}$ м², за исключением тех случаев, в которых зависимость устойчивости МЭП от этих параметров составляла предмет исследования. Эффективную площадь МЭП s определяли на основании известных значений межфазного натяжения σ , радиуса R капель и силы контактного давления f_p согласно соотношению $s=f_pR/2\sigma$, где $R=(1\pm0,2)\cdot10^{-3}$ м. Силу f_p измеряли с помощью динамометра магнито-электрической системы, проградуированной по силе тока, с точностью $5\cdot10^{-9}$ Н.

Экспериментальные гистограммы распределения МЭП по временам жизни τ , полученные на основании N_0 измерений (обычно N_0 составляло 25–100 измерений), аппроксимировали трехпараметрической функцией Вейбулла

$$W(\tau) = N(\tau)/N_0 = 1 - \exp \left[- (s/s_1) \left(\frac{\tau - \tau_{\min}}{\tau^*} \right)^m \right] \quad \text{при } \tau > \tau_{\min}, \quad (1)$$

где $N(\tau)$ – число измерений устойчивости МЭП, время жизни которых не превышает τ ; $s_1 = 20 \cdot 10^{-10}$ м² – условно выбранное за единицу измерения значение площади s пленки; τ_{\min} – минимальное время жизни пленки; τ^* – время жизни, соответствующее вероятности 63% разрушения пленок площади s_1 ; m – экспериментальный параметр.

На рис. 1 представлены экспериментальные гистограммы распределения МЭП по τ в координатах $(\ln \ln[(1-N/N_0)^{-1}], \ln(\tau - \tau_{\min}))$, в которых экспериментальные зависимости спрятываются. Из гистограмм находили значения τ_{\min} , m , τ^* . Устойчивость МЭП характеризовали временем τ^* , зависящим от исследуемых физико-химических параметров – c , T , pH, $c_{\text{эл}}$, s , t_f . Как правило, измерения τ ограничивали временем 10^3 с, после чего старые капли удаляли с помощью стеклянных капилляров, и опыт возобновляли с новыми каплями. Выбор времени 10^3 с продиктован соображениями удобства, с учетом необходимости проведения нескольких десятков измерений для построения гистограмм.

Характерной особенностью изотерм устойчивости МЭП, стабилизованных полизэлектролитами, является наличие довольно узкой переходной области концентраций c , в которой время жизни τ^* МЭП возрастает на несколько порядков (рис. 2). В этой области при фиксированной концентрации c время жизни τ^* весьма чувствительно к изменению T , s , t_f , $c_{\text{эл}}$, pH, MM и т. д. При постоянных значениях указанных параметров значение τ^* однозначно и объективно характеризует ЭСД данного полизэлектролита при выбранной концентрации c , т. е. может служить количественной мерой ЭСД. Например, из рис. 2 (кривые 1 и 4) следует, что ЭСД ПАК-3 при ионной силе (NaCl) $2\cdot10^{-1}$ моль/дм³ ниже ($\lg \tau^*=0,8$), чем при ионной силе 10^{-3} моль/дм³ ($\lg \tau^*=2,5$) при одинаковых значениях $T=20^\circ$, $t_f=180$ с, pH 4,5, $s_1=20\cdot10^{-10}$ м². Очевидно, что сравнение ЭСД различных поли-

$$\ln \ln \left[\left(1 - N/N_0 \right)^{-1} \right]$$

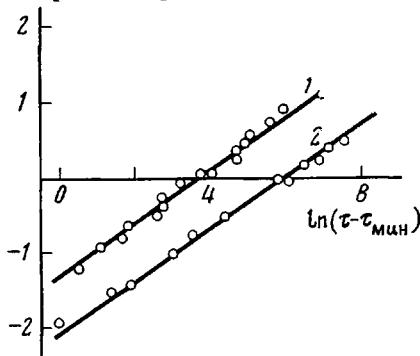


Рис. 1

Рис. 1. Экспериментальные гистограммы распределения МЭП, стабилизированных ПАК-3, по временам жизни при $c \cdot 10^3 = 0,3$ (1) и $0,14$ осново-моль/дм 3 (2); $c_{\text{эл}} = 10^{-1}$ (1) и 10^{-3} моль/дм 3 (2)

Рис. 2. Влияние концентрации полиэлектролитов ПАК-3 (1, 3, 4), ПАК-4 (2) и НА-КМЦ (5) на время жизни τ^* МЭП при ионной силе (NaCl) 10^{-3} (1), 10^{-1} (2, 3), $2 \cdot 10^{-1}$ моль/дм 3 (4, 5)

электролитов имеет смысл проводить при известных и контролируемых значениях указанных параметров.

Важным технологическим фактором, влияющим на устойчивость концентрированных эмульсий, стабилизированных полиэлектролитами, является внешнее гидростатическое давление P . Повышение P (в условиях фильтрации дисперсионной среды) приводит к увеличению площади s пленок между каплями эмульсии, и, как следствие, к росту скорости расслоения эмульсии. Учитывая, что $s \sim P$, влияние P на устойчивость эмульсий можно исследовать на примере МЭП при варьировании их площади s . На рис. 3 (кривая 1) представлена зависимость τ^* МЭП, стабилизированных ПАК-3, от площади. Аналитическая зависимость $\tau^*(s)$ может быть выражена функцией $\tau^* = a/s^n$, где $n = 2,2 \pm 0,3$. Отметим, что столь сильная зависимость τ^* от площади МЭП отличается от закона $\tau^* \sim 1/s$ [7], и может быть объяснена на основе статистики крайних членов выборки теории вероятностей. Действительно, среднее значение времени жизни МЭП равно

$$\bar{\tau} = \int_0^\infty \tau dW(\tau) = [I(m) \tau^* s_1^{1/m}] / s_1^{1/m}, \quad (2)$$

где $I(m) \approx 1$. Измеренное среднее значение параметра m для ПАК-3 (рис. 1, кривые 1 и 2) составляет 0,44, что, согласно выражению (2), должно привести к зависимости устойчивости МЭП от их площади по закону $\bar{\tau} \sim 1/s^{2,2}$. Полученный результат удовлетворительно согласуется с экспериментально найденной зависимостью устойчивости МЭП от s (рис. 2, кривая 1). Таким образом, экспериментальные гистограммы распределения МЭП по временам жизни (рис. 1) содержат информацию о зависимости τ^* от s .

Увеличение устойчивости МЭП с ростом длительности t , формирования АС полимеров связано с процессами адсорбции макромолекул на межфазной границе раздела, конформационными изменениями и межмолекулярными взаимодействиями, протекающими во времени. Можно предположить, что на начальной стадии формирования АС величина адсорбции Γ , определяющая степень заполнения и толщину слоя, лимитируется процессами переноса макромолекул из объема раствора на межфазную поверхность по механизму диффузии. В этом случае, согласно работе [8], величина Γ связана с временем диффузии t_d , равновесной концентрацией поли-

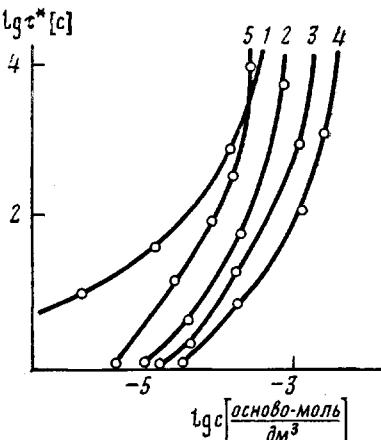


Рис. 2

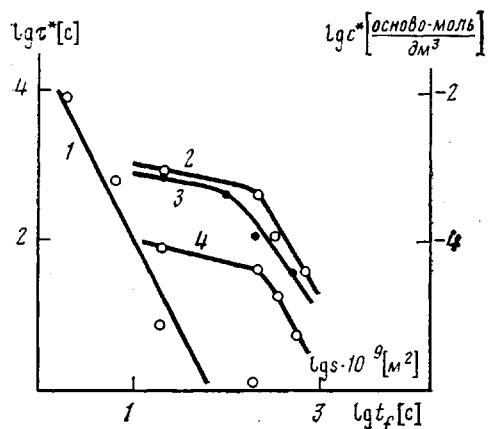


Рис. 3. Влияние площа-
ди контакта s МЭП, ста-
билизированных ПАК-3,
на время жизни τ^* (1)
и времени формирова-
ния t_f АС полиэлектро-
литов ПАК-3 (2, 4),
Na-KMЦ (3) на крити-
ческую концентрацию
устойчивости c^* МЭП
при ионной силе $c_{\text{сп}} =$
 $= 10^{-4}$ (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2, 3)
и 10^{-3} моль/дм 3 (4);
рН 4,5 (1, 2); 6,8 (3) и
5,0 (4); $c = 0,14 \cdot 10^{-3}$ ос-
ново-моль/дм 3 (1)

электролита в растворе c^* и коэффициентом диффузии D макромолекул, соотношением

$$\Gamma = 2c^* \sqrt{Dt_f/\pi} \quad (3)$$

Для проверки сделанного предположения представим изотермы устойчивости МЭП (рис. 2) в виде зависимости концентрации c^* , отвечающей определенному времени жизни МЭП (например, $\tau^* = 10^2$ с, т. е. $\lg \tau^* = 2$), от длительности формирования t_f МЭП (рис. 3, кривые 2–4). В координатах ($\lg c^*$, $\lg t_f$) тангенс угла наклона кривых на начальном участке t_f равен $-0,45$, что близко к значению $-0,5$, вытекающему из соотношения (3). Проведем оценку величины адсорбции Γ для случая ПАК-3, соответствующего переходной области концентрации полиэлектролита, в которой устойчивость МЭП резко возрастает. Учитывая, что $D \approx 2 \cdot 10^{-11}$ м 2 ·с $^{-1}$ [9] для ПАК-3, а также подставляя в выражение (3) значения $c^* = 5,6 \cdot 10^{-5}$ осново-моль/дм 3 и $t_f = 10^2$ с (рис. 3, кривая 4), получаем $\Gamma = 1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/м 2 . Площадь, приходящаяся на макромолекулу в АС, составляет 1400 нм 2 , что соответствует среднеквадратичному расстоянию между концами макромолекулы ПАК $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ (таблица), определенному вискозиметрическим методом. Полученный результат свидетельствует о том, что для обеспечения устойчивости МЭП (а следовательно, и эмульсий) необходимо, чтобы на межфазной поверхности был сформирован по крайней мере мономолекулярный слой ПАК.

С учетом того, что в реальном технологическом процессе эмульгирования время t_f обратно пропорционально скорости вращения диспергатора (составляет доли секунды) объемную концентрацию c^* ПАК, обеспечивающую устойчивость эмульсии, можно оценить путем экстраполяции кривой 4 (рис. 3) на область $t_f = 10^{-2}$ – 10^{-1} с. Соответственно значение c^* для ПАК-3 ($c_{\text{сп}} = 10^{-3}$ моль/дм 3) оказывается равным 10^{-3} осново-моль/дм 3 . С ростом ионной силы раствора площадь, приходящаяся на одну макромолекулу, уменьшается, что соответствует также уменьшению величины $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, а величина c^* возрастает (для $c_{\text{сп}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм 3 (рис. 3, кривая 2), величина c^* составляет 10^{-2} осново-моль/дм 3).

По мере увеличения времени t_f наклон кривых $\lg c^*(\lg t_f)$ (рис. 3) возрастает. Одной из возможных причин этого явления может быть протекающий одновременно с адсорбцией процесс структурообразования в АС в результате взаимодействия между макромолекулами.

Свидетельством межмолекулярного взаимодействия в АС является зависимость устойчивости МЭП от степени ионизации макроионов. На рис. 4, кривые 1–3 представлена зависимость устойчивости МЭП, стабилизированных ПАК-4, от рН-среды при различной ионной силе раствора. Зависимость $\lg \tau^*$ (рН) имеет экстремальный характер. Максимум устойчивости для ионной силы 10^{-3} моль/дм 3 NaCl наблюдается при рН 3,5, и с увеличением концентрации соли в растворе смещается вправо. Одновременно снижается высота максимума кривых ($\lg \tau^*$, рН). Для сравнения на том же графике (рис. 4, кривые 4–6) представлены зависимости приведенной вязкости растворов ПАК от рН при соответствующих значениях ионной

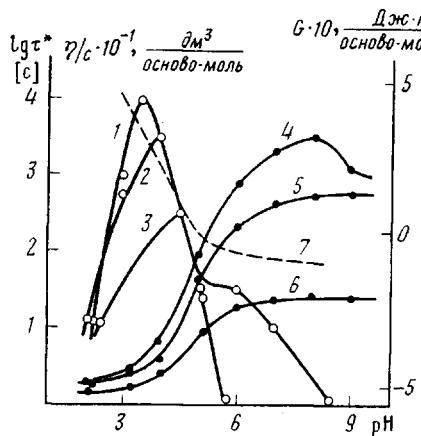


Рис. 4

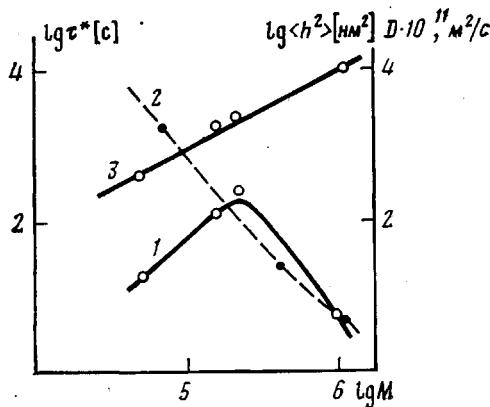


Рис. 5

Рис. 4. Влияние pH на время жизни τ^* МЭП, стабилизированных ПАК-4 (1-3), на приведенную вязкость $\eta_{уд}/c$ растворов ПАК (4-6) и поверхностную активность ПАК G (7) [12]. $c=0,14 \cdot 10^3$ (1-3), 70 (4-6) и 10 осново-моль/ дм^3 (7); $c_{\text{эл}}=10^{-2}$ (1, 4), 10^{-2} (2, 5, 7), 10^{-1} моль/ дм^3 (3, 6)

Рис. 5. Влияние молекулярной массы ПАК на время жизни τ^* МЭП (1), коэффициент диффузии D [9] (2) и площадь сечения статистического клубка $\langle h^2 \rangle$ макромолекул (3) при $c=0,42 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/ дм^3 ; $c_{\text{эл}}=10^{-1}$ моль/ дм^3 и pH 4

силы раствора, а также зависимость поверхностной активности ПАК от pH при ионной силе $c_{\text{эл}}=10^{-2}$ моль/ дм^3 .

Наличие максимума на кривых устойчивости может быть объяснено следующим образом. По мере роста степени ионизации (при повышении pH) несколько увеличивается объем статистического клубка макромолекул, что приводит к возрастанию степени заполнения адсорбционного слоя при одинаковых значениях c , t_f и других. Однако только этой причиной трудно объяснить столь резкий рост устойчивости МЭП. По-видимому, главным фактором, влияющим на увеличение устойчивости в этом интервале pH, является переход от свернутого к более рыхлому состоянию клубка макроиона, что способствует образованию связей как с межфазной поверхностью, так и между макромолекулами внутри адсорбционного слоя. При увеличении ионной силы раствора в области pH, соответствующей подъему кривой устойчивости (рис. 4, кривые 1-3), размер статистического клубка макроиона и доступность его сегментов снижаются с ростом концентрации электролита [10, 11] из-за экранирования структурных зарядов. Это приводит к уменьшению устойчивости пленок и объясняет снижение высоты максимума кривых устойчивости. Интересно отметить, что при степени ионизации, стремящейся к нулю, устойчивость пленок перестает зависеть от ионной силы раствора (все кривые исходят из одной точки при pH 2).

Однако дальнейшее увеличение pH приводит к столь сильному увеличению структурного заряда на макромолекулах, что образование межмолекулярных связей оказывается невозможным из-за ионно-электростатического отталкивания между одноименно заряженными сегментами. Кроме того, с увеличением степени ионизации возрастает растворимость макромолекул ПЭ в водной фазе, что вызывает значительное снижение поверхностной активности (адсорбции), которая при pH 5 ($\alpha \approx 0,2$) становится равной нулю, и при дальнейшем увеличении pH делается отрицательной [12]. В этой области α наблюдается резкое падение устойчивости МЭП на несколько порядков, причем в тем большей степени, чем меньше концентрация электролита.

Снижение ионной силы раствора приводит к росту его вязкости (рис. 4, кривые 4-6) при всех значениях pH, а также к снижению поверхностной активности макроионов [13]. Таким образом, при степени ионизации, превышающей 0,2, адсорбция макроионов на межфазной поверхности становится отрицательной, что препятствует формированию адсорбционных сло-

ев и, таким образом, снижает устойчивость пленок. В этой области α взаимное отталкивание заряженных групп макромолекул приводит к увеличению размера статистического клубка и одновременно к взаимному отталкиванию макроионов, что препятствует формированию АС на межфазной поверхности. Увеличение ионной силы раствора в указанной области pH приводит к экранированию заряженных групп макроионов, т. е. к уменьшению отталкивания, что является причиной увеличения устойчивости МЭП.

Зависимость устойчивости МЭП от ММ полиэлектролита, представленная на рис. 5, имеет экстремальный характер. В области $M > 3 \cdot 10^5$ устойчивость МЭП снижается с увеличением степени заполнения АС q [14]. Учитывая, что площадь S_1 , приходящаяся на одну макромолекулу в АС (в предположении, что ее конформация в АС не отличается от объемной), пропорциональна $M^{1/2}$ (рис. 5, кривая 3), коэффициент диффузии $D \sim M^{-1/4}$ [10] (рис. 5, кривая 2), а на основании уравнения (3) $\Gamma \sim \sqrt{D/M}$, получаем $q = S_1 \Gamma \sim M^{1/2} \sqrt{D/M} \sim M^{-0.5}$. Предполагая, что устойчивость МЭП одинакова при одинаковой степени заполнения q и адсорбция необратима, можно сделать вывод, что τ^* уменьшается с ростом ММ.

Однако в области $M < 10^5$ наблюдается увеличение τ^* с ростом ММ. Видимо, определяющим фактором здесь является то, что с увеличением ММ возрастает число контактов макромолекулы с межфазной поверхностью и, следовательно, уменьшается обратный диффузионный поток, т. е. снижается скорость процесса десорбции. В результате эффективная скорость заполнения межфазной поверхности увеличивается с ростом ММ, что приводит к увеличению τ^* .

Конкурирующим влиянием этих факторов объясняется экстремальный характер зависимости $\lg \tau^*(M)$. Таким образом, ЭСД макромолекул отвечает некоторой оптимальной ММ.

Рассмотренные зависимости устойчивости МЭП, стабилизированных полиэлектролитами, от ММ, а также других физико-химических факторов, свидетельствуют о преимущественном влиянии конформации макроиона и межмолекулярных взаимодействий в АС на эффективность стабилизирующего действия полиэлектролитов.

Литература

- Derjaguin B. V. Faraday Disc., 1954, v. 18, p. 26; Derjaguin B. V., Churaev N. V. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 49, № 2, p. 249.
- Hesseling F., Vrij A., Overbeek J. Th. G. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 14, p. 2094.
- Хамраев С. С., Абдуллаев А. А., Фукс Г. И., Ахмедов К. С. Коллоид. журн., 1983, т. 45, № 3, с. 520.
- Цветков В. Н., Сказка В. С., Любина С. Я., Никитин Н. А. Вестн. ЛГУ. Физика. Химия, 1966, № 22, с. 62.
- Trivedi H. C., Patel R. D. Macromolec. Chem. Rapid. Commun., 1982, v. 3, p. 317.
- Бабай В. Г. В кн.: Физика и химия поверхности. Нальчик, КБГУ, 1982, с. 124.
- Дерягин Б. В., Гутов В. Ю. Коллоид. журн., 1962, т. 24, № 4, с. 431.
- Ward A., Torday L. J. Chem. Phys., 1946, v. 11, p. 453.
- Цветков В. Н., Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямщиков В. М., Любина С. Я. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 1, с. 74.
- Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 266.
- Hermans J. J., Overbeek J. Th. G. Recueil trav. chim., 1948, v. 67, p. 761.
- Ishimuro Y., Ueberreiter K. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, p. 928.
- Ishimuro Y., Ueberreiter K. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, p. 1052.
- Van Vliet T. Interaction Between Adsorbed Macromolecules. Wageningen, 1977.

Всесоюзный заочный институт
пищевой промышленности

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.IX.1984