

Microemulsies

door J.Th.G. Overbeek

Overgenomen uit het Verslag van de gewone vergadering van de Afdeling Natuurkunde der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, deel 89, nr. 6, 1980

SAMENVATTING

Olie en water kunnen homogeen met elkaar gemengd worden door toevoegen van hoge concentraties van één of meer oppervlakte-actieve stoffen (O.A.S.). De daarbij gevormde *microemulsie* is doorzichtig of doorschijnend, thermodynamisch stabiel en bestaat uit een vaak vrijwel isodisperse verdeling van zeer kleine oliedruppels in water (*O/W*) of omgekeerd (*W/O*). De grensspanning olie/water wordt daarbij zeer laag maar blijft positief. Microemulsies zijn wetenschappelijk interessant, ze zijn nog lang niet volledig begrepen en ze hebben uiteenlopende toepassingen, bijvoorbeeld als model voor een harde bollen vloeistof, als vloeistof voor chemisch reinigen en bij de zogenaamde tertiaire oliewinning.

EMULSIES

Water en olie zijn niet mengbaar omdat watermoleculen sterk polair zijn en de moleculen van olie (in dit verband: een vloeistof met in hoofdzaak uit koolstof en waterstof opgebouwde moleculen) apolair. De elektrostatische aantrekking tussen de watermoleculen overweegt over de neiging van de warmtebeweging, die alle moleculen homogeen tracht te mengen en veroorzaakt de scheiding in een oliefase en een waterfase.

Maar al kunnen water en olie niet homogeen gemengd worden, het is wel mogelijk door schudden en roeren de ene vloeistof in kleine druppels in de andere te verdelen. Zo'n dispersie van druppels wordt *emulsie* genoemd. Voorbeelden zijn: melk, mayonaise, petroleum aan de bron, zalven en cremes. De oppervlaktespanning of grensvlakspanning die in elk grensvlak aanwezig is

tracht dat grensvlak zo klein mogelijk te maken (druppels, of ogen op de soep zijn rond) en het kost dus arbeid om grensvlak te creëren. Een emulsie is door het grote oppervlak water/olie in een toestand van hoge energie (preciezer: vrije energie). Spontaan tracht dat grensvlak zich te verkleinen doordat de vloeistof uit kleine druppels (die relatief het meeste oppervlak hebben) naar grotere druppels diffundeert (dit wordt *Ostwald rijping* genoemd) en doordat druppels die elkaar raken samenvloeien (coalesceren).

Tegen coalescentie kunnen emulsies beschermd worden door toevoegen van emulgatoren, dat zijn *amfipolaire stoffen* met een polair uiteinde en een niet te klein koolwaterstof deel. Zulke amfipolaire stoffen zijn *oppervlakte actief*, d.w.z. ze worden aan het grensvlak geadsorbeerd en verhinderen dan het contact tussen de druppels. Zepen (= zouten van vetzuren) zijn de klassieke voorbeelden van oppervlakte-actieve stoffen (*O.A.S.*). Fig. 1 geeft de formule van een modernere variant.

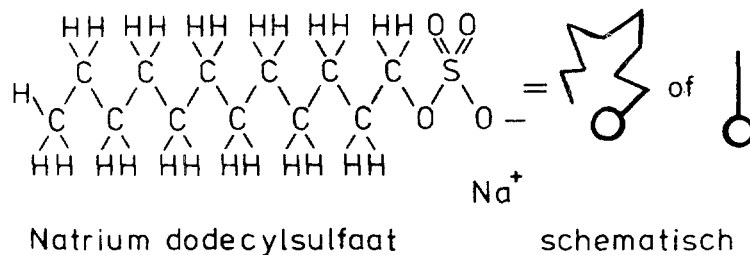


Fig. 1. Natriumdodecylsulfaat.

Zulke amfipolaire stoffen zijn noch in water, noch in olie goed als afzonderlijke moleculen oplosbaar, maar bij wat hogere concentratie vormen ze *micellen* waarvan fig. 2 een schematisch voorbeeld geeft.

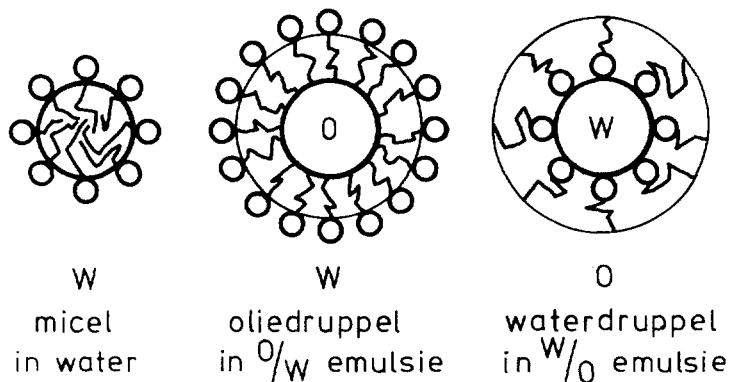


Fig. 2. Schematische voorbeelden van een micel in water en van druppels in O/W en W/O emulsies.

In diezelfde figuur zien we ook hoe oliedruppels in water of waterdruppels in olie door geadsorbeerde emulgator moleculen worden omringd en daardoor tegen coalescentie beschermd. Maar om de emulsie te maken is arbeid nodig

want het grote grensvlak water/olie heeft een grote hoeveelheid oppervlakte-energie en die moet er van buiten af ingebracht worden. Emulsies zijn melkachtig troebel, omdat al die druppels het licht sterk verstrooien.

In 1943 beschrijven Hoar en Schulman [1], dat, bij gebruik van veel *Oppervlakte Actieve Stof* (O.A.S.) waaraan nog een co-surfactant (ook een O.A.S. maar één met een zwak polair stuk, b.v. hexanol, C_6H_5OH) is toegevoegd, volkomen doorzichtige emulsies ontstaan. Met behulp van röntgenonderzoek en met andere technieken blijken ze zeer kleine druppeltjes te bevatten, veel kleiner dan de golflengte van het licht, zodat de lichtverstrooiing zeer gering wordt. Dat de druppels klein zijn, is niet onverwacht. Veel O.A.S. kan een groot grensvlak bedekken en dus kunnen veel kleine druppels beschermd worden. Wél onverwacht is het feit dat deze *microemulsies* spontaan ontstaan bij eenvoudig bij elkaar brengen der ingrediënten, en blijkbaar thermodynamisch stabiel zijn. Dat wijst erop dat de grensvlakspanning olie/water nul of nagenoeg nul geworden is en dat is bereikt door het toevoegen van de co-surfactant.

Wanneer een stof geadsorbeerd wordt brengt dat, zoals Gibbs reeds bewees, automatisch een verlaging van de grensvlakspanning, γ , met zich mee. Men zou kunnen zeggen dat een deel van de arbeid nodig om het grensvlak te vergroten geleverd wordt doordat de O.A.S. spontaan naar dat grensvlak toe gaat. Sterk oppervlakte-actieve stoffen verlagen de grensvlakspanning reeds bij lage concentratie sterk, maar boven de concentratie, waarbij micellen gevormd worden, blijft de grensvlakspanning vrijwel constant. Voegt men nu een tweede O.A.S. toe, die naast de eerste geadsorbeerd wordt (en dat gaat met een kleine polaire kop gemakkelijk) dan kan een tweede daling van de grensvlakspanning volgen, die eventueel γ nul of zelfs negatief zou kunnen maken. Zie fig. 3.

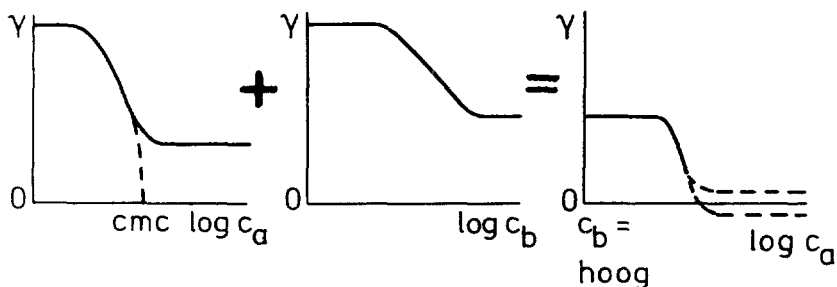


Fig. 3. Twee oppervlakte-actieve stoffen naast elkaar kunnen de grensvlakspanning tot zeer lage waarden brengen (~ 0.001 à 0.0001 mNm^{-1} (= dyne cm^{-1})).

Als de grensvlakspanning echt negatief zou zijn, zou het grensvlak zich spontaan vergroten, daarbij de O.A.S. uit de vloeistoffase naar het grensvlak trekken en de overblijvende concentratie net zo lang verlagen tot γ weer positief is.

OLIE IN WATER OF WATER IN OLIE?

Is zo het ontstaan van een zeer groot water/olie grensvlak verklaard, dan blijft

het nog onzeker of oliedruppels in water, waterdruppels in olie, of grote vlakke lamellen gevormd worden. Hiertoe moeten we preciezer naar de geometrie van O.A.S. kijken. De polaire koppen nemen een slechts weinig met de omstandigheden variërend oppervlak, a , in [2]. De koolwaterstof staarten hebben een zeker volume, v , en kunnen zich maximaal tot een lengte, l , strekken. Is dan $v/al \leq 1/3$ dan zal de pakking van de O.A.S. leiden tot een grensvlak met de bolle kant aan de waterzijde, dus tot O/W. Want voor een bol is oppervlak \times straal = $3 \times$ volume, en binnen in de micel of emulsiedruppel mag geen vacuum of olie/water grensvlak voorkomen. Is echter $v/al \geq 1$ dan zal de kromming juist het andere teken hebben en dus juist W/O gestabiliseerd worden.

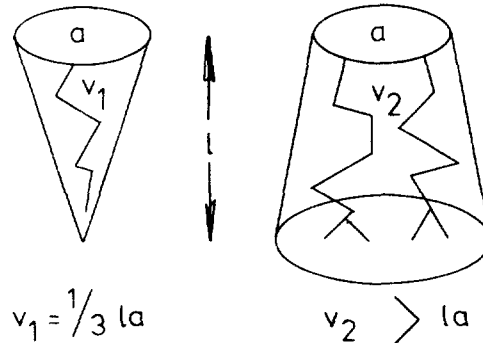


Fig. 4. Als v/al klein is zal de O.A.S. bij voorkeur bolvormige micellen in water vormen en O/W emulsies stabiliseren. Bij grote v/al zijn micellen in olie en W/O emulsies meer stabiel.

In tussen gelegen gevallen kunnen cilindrische micellen, vlakke lamellen of in bolschilvorm gebogen lamellen (*vesicles*) gevormd worden.

Behalve dit geometrische aspect, dat in hoofdzaak een *energie* effect is, speelt ook de *entropie* een rol. Deze wordt zo groot mogelijk als zo veel mogelijk deeltjes gevormd worden, en bevordert dus steeds de vorming van de kleinst mogelijke deeltjes.

Als het krommingseffect sterk is eventueel nog versterkt door het elektrische veld uitstralend van de geïoniseerde hydrofiele groepen en door de onderlinge afstoting der microemulsiedruppels, zijn alle druppels vrijwel even groot (*isodispers systeem*) [3]. Vrij en medewerkers [4] konden zo microemulsies gebruiken als realistische modellen van harde bollen vloeistoffen, waarbij de druppels als „moleculen” fungeren.

Door variëren van de hoeveelheid O.A.S. kan de druppelgrootte der microemulsies binnen ruime grenzen gevarieerd worden, van licht gezwollen micellen met een diameter van 25 of 30 Å tot echte druppels met een diameter van zeker 500 Å. Of ook veel grovere emulsies, waarbij zowel het krommings-effect als het entropie-effect zeer klein worden, nog thermodynamisch stabiel kunnen zijn, is één van de open vragen uit het micro-emulsiegebied.

Suspensies van vaste deeltjes in vloeistof worden in het onderzoek en in allerlei toepassingen veel gebruikt. Voorbeelden zijn: colloïd goud en zilver, veel verven, lakken en inkten, boorspoeling bij olieboringen, enz. Men dient zich af te vragen of hierbij ook thermodynamisch stabiele systemen kunnen voorkomen. Daarbij zou de directe vorming uit vaste stof plus oplosmiddel wel eens zeer langzaam kunnen zijn omdat de oppervlaktekrachten niet groot genoeg zijn om de vaste stof te breken. Toch zijn langs omwegen suspensies gemaakt die wellicht in deze categorie vallen.

In de eerste plaats zijn er de lang bekende suspensies van silica (amorf SiO_2) [5] in alkalische oplossingen, waarbij de deeltjesgrootte met de hoeveelheid NaOH omkeerbaar lijkt te variëren. De reactie van NaOH met SiO_2 aan het oppervlak leidt tot gedissocieerd „natriumsilicaat” en het is niet onmogelijk (maar ook nog niet zeker vastgesteld) dat hierdoor de grensvlakspanning tot bijna nul verlaagd wordt.

Voorts kregen de Bruyn en medewerkers [6] aanwijzingen dat er thermodynamisch stabiele suspensies van oxyden van Fe en Al in water bestaan. Ook sommige met veel O.A.S. gestabiliseerde suspensies van anorganische en organische kleurstoffen zouden wel eens in deze categorie kunnen vallen, evenals bepaalde kleisuspensies. Maar dit is nog een nieuw en te weinig van het hier besproken gezichtspunt uit onderzocht gebied.

TOEPASSINGEN VAN MICROEMULSIES

Naast het wetenschappelijk interesse in micro-emulsies als zodanig of als model voor geconcentreerde isodisperse systemen is de belangstelling voor micro-emulsies in de laatste tien jaar vooral zo sterk herleefd, omdat ze gebruikt worden bij de zgn. tertiaire oliewinning. Aardolie komt meestal voor in poreuze gesteentes. De simpelste en eerste winning berust erop, dat de olie door ondergronds aanwezige druk door het boorgat naar het oppervlak gedrukt wordt, of door de bekende *ja-knikkers* naar boven wordt gepompt.

Bij de tweede fase van de winning wordt water van het aardoppervlak uit in het oliereservoir geperst, waardoor elders uit hetzelfde reservoir olie naar boven komt. Toch blijft vaak nog meer dan 50% van de aanwezige olie onder de grond zitten als druppels, waarlangs het water gemakkelijk heen stroomt, zoals in fig. 5 schematisch is weergegeven.

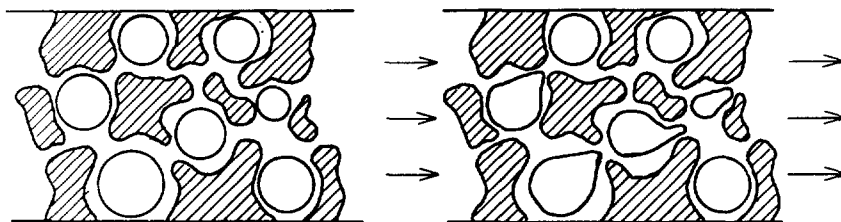


Fig. 5. Schematisch beeld van de resterende olie in een reservoir in rust en bij stroming naar rechts.

De oliedruppels kunnen alleen maar meestromen, als ze in de nauwe doorgangen vervormd worden. Daarbij moet hun oppervlak toenemen en de grensvlakspanning W/O kan te hoog zijn om dat toe te laten.

Laat men nu met het stromende water ook een oppervlakte-actieve stof meelopen, dan kan daardoor de grensvlakspanning zoveel verlaagd worden, dat de oliedruppels wel meekomen. Op vele plaatsen wordt geprobeerd met micro-emulsies, of met tot micro-emulsies leidende oplossingen van O.A.S. dit restant olie te produceren. Op laboratoriumschaal gaat dit vrijwel volledig. De praktische moeilijkheid is vaak dat de ingebrachte O.A.S. niet alle punten van het reservoir bereikt, en ook dat de O.A.S. altijd duurder zijn dan de olie zelf en dus alleen toegepast kunnen worden als ze teruggewonnen worden (onwaarschijnlijk) of als de verhouding geproduceerde olie/O.A.S. voldoende gunstig is. Maar waar het lukt is het een miljarden affaire.

Andere toepassingen van micro-emulsies zijn vloerwas op water basis, vloeistoffen voor chemisch reinigen, die zowel in water als in olie oplosbare vlekken wegnemen, draai- en freesoliën, terwijl toepassingen voor het verspreiden van landbouwchemicaliën en bij het fijn verdelen van farmaca voor de hand liggen. De grote voordelen van micro-emulsies boven gewone emulsies of suspensies zijn: het niet noodzakelijk zijn van mechanische arbeid bij het bereiden, de reproduceerbaarheid en vooral het wegens de echte stabiliteit lange *shelf life*.

LITERATUUR

1. Hoar, T.P. en Schulman, Nature (London) **102**, 152 (1943).
2. Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J. en Ninham, B.W., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **72**, 1525 (1976); Biochim. et Biophys. Acta, **470**, 185 (1977).
3. Overbeek, J.Th.G., Faraday Disc. Chem. Soc. No. **65**, 7 (1978).
4. Vrij, A., Nieuwenhuis, E.A., Fijnaut, H.M., en Agterof, W.G.M., Faraday Disc. Chem. Soc. No. **65**, 101 (1978).
5. Iler, R.K., The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1955.
Yates, P.C., lecture presented at the 137th meeting of the American Chemical Society, Cleveland, Ohio, April 13, 1960.
6. Stol, R.J., Formation of aluminiumhydroxide, thesis Utrecht, 1978.
Stol, R.J. en de Bruyn, P.L., J. Colloid Interface Sci. **75**, 185 (1980).

