

"ROND DE REOLOGY"

Symposium ter gelegenheid van het afscheid van

Prof.dr P.F van der Wallen Mijnlief als gewoon hoogleraar
aan de universiteit Twente te Enschede
30 november 1990

Uit erkentelijkheid voor al zijn bijdragen
aangeboden door de Faculteit der Technische
Natuurkunde.

Microemulsies olie en water echt in elkaar opgelost'

THEO OVERBEEK

Van 't Hoff Laboratorium, RUU, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht

Samenvatting

Microemulsies zijn doorschijnende mengsels van olie, water (met zout) en een vrij grote hoeveelheid van één of meer oppervlakteactieve stoffen. Toepassingen berusten op de innige menging van water en olie, op de zeer lage grensvlakspanning met overmaat water en/of olie en op de meestal lage viscositeit. Dat microemulsies aan water en/of olie verzadigd kunnen raken kan alleen begrepen worden als het grensvlak water-olie een zeer lage grensvlakspanning ($\ll 1 \text{ mNm}^{-1}$) heeft, en een voorkeurskromming en een weerstand tegen afwijking van die voorkeur. Die voorkeur berust op een strijd tussen de hydrofobe staarten van de geadsorbeerde oppervlakteactieve stoffen, die het grensvlak om het water trachten te buigen en de elektrische dubbellaag of de hydrofiële groepen van de oppervlakteactieve stoffen, die het grensvlak juist om de olie proberen te buigen.

Dit samenspel van vele kleine krachten kan goed thermodynamisch behandeld worden, en dat resulteert dan in een begrip van de stabiliteit en van de fasenevenwichten van microemulsies, een verklaring van de aard van de microemulsies (water in olie of olie in water), een inzicht om de deeltjesgrootte en deeltjesgrootte-verdeling van de "opgeloste" componenten en het geeft numerieke waarden voor die lage grensvlakspanningen en de kromming en stijfheid van het grensvlak.

Inleiding

Olie en water zijn niet met elkaar mengbaar. Op zijn best kon men door het toevoegen van een "emulgator" (een zeepachtige stof) en hard roeren of schudden een "emulsie" bereiden, een troebel mengsel van waterdruppels in olie (W/O) of van oliedruppels in water (O/W). Bekende voorbeelden zijn mayonaise, melk, boter. Het was dan ook een grote verrassing toen Hoar en Schyulman [1] in 1943 doorzichtige mengsels van olie en water beschreven, verkregen door het gebruik van vrij veel zeep (de "surfactant") waaraan een middellange alcohol, b.v. hexanol (de "cosurfactant") werd toegevoegd. Mede omdat sommige van die mengsels beschreven kunnen worden als zeer kleine waterdruppeltjes (diameter kleiner dan 10 nm) gedispergeerd in olie of omgekeerd als oliedruppeltjes in water werden zij later microemulsies genoemd. Het zijn interessante objecten voor de reologie omdat bij stroming de druppeltjes vervormd worden en voor die vervorming arbeid nodig is. Om dat goed te kunnen begrijpen moet men eerst begrijpen hoe zo'n microemulsie in rust in elkaar zit, en welke rol de verschillende componenten van het mengsel spelen.

Maar voor dat ik daar dieper op inga, wil ik eerst iets zeggen over toepassingen van microemulsies. Tenslotte zijn we hier aan een Technische Universiteit en heeft Piet Mijlief een groot deel van zijn actieve leven in de toepassingsfeer gewerkt.

De thermodynamische stabiliteit (ze zijn echt in evenwicht), de zeer vele, zeer kleine domeinen van olie of water, soms van beide, met daartussen levendige uitwisseling, de veelal lage viscositeit, de soms extreem lage (10^{-3} mNm^{-1} en lager) grensvlakspanning met overmaat olie of water vormen de basis voor vele toepassingen, waarvan ik er enkele noem. Verhoging van de olieproductie uit het poreuze gesteente door het verlagen van de grensvlakspanning olie-water. Hierdoor kunnen de menisci gemakkelijker de nauwe plekken in de poriën passeren. Chemische reacties tussen in olie resp. in water oplosbare reactanten lopen snel in microemulsies omdat er zoveel intern grensvlak aanwezig is. Microemulsies zijn goede freesolies want ze bevatten olie om te smeren en water om te koelen. Omdat de waterdruppels in een W/O microemulsie zo klein zijn en hun grootte bovendien gemakkelijk te regelen is, kunnen microemulsies gebruikt worden om eiwitmoleculen naar grootte te sorteren. Zeer fijne poeders als uitgangsstoffen voor keramische processen kunnen geproduceerd worden door de reactanten voor die poeders in microemulsies met elkaar te laten reageren. Dit is onder meer gebruikt bij het maken van keramische supergeleiders. Microemulsies vormen gemakkelijk verdunbare, zeer geconcentreerde oplossingen van geneesmiddelen of van bestrijdingsmiddelen voor land- en tuinbouw. Microemulsies zijn goede vloeistoffen voor de droogkuis (op zijn Nederlands: dry cleaning), omdat ze zowel vetvlekken als in water oplosbare vlekken wegnemen. De rest van mijn verhaal wordt theorie, maar nu weet U tenminste dat die theorie, waarin sommige mensen zo'n intens plezier hebben, ook nog ergens nuttig voor kan zijn.

Laat ik beginnen met de samenstelling te geven van een microemulsie zoals Schulman zo onderzocht en die ook veel later in Utrecht door Vrij en zijn medewerkers [2] gebruikt werd als een "harde bollen suspensie".

34 gew. % toluen als de olie, 33 gew. % water, 23 gew. % kaliumoleaat als de surfactant en 10 gew. % hexanol als de cosurfactant. Onder andere uit Röntgenonderzoek bleek dit een diameter van circa 8 nm (80 \AA). De thermodynamische stabiliteit blijkt daaruit, dat de eigenschappen van het mengsel onafhankelijk van de manier en de volgorde van menging zijn, en dat het vrijwel heldere mengsel spontaan uit de componenten ontstaat. Omdat vrijwel alle surfactant en een groot deel van de cosurfactant aan het olie-water grensvlak geadsorbeerd worden, moet er een immens groot inwendig grensvlak zijn. Dat moet dan wel een heel lage grensvlakspanning hebben, zodat de positieve grensvlak vrije energie gecompenseerd kan worden door de negatieve vrije energie van menging van de druppeltjes water met de continue

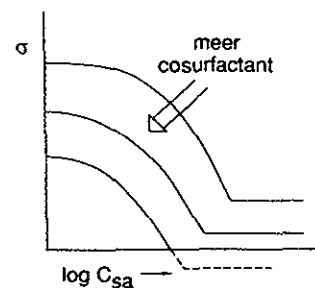
olie. De vrije energie van menging is van de orde $k T$ (Boltzmannconstante maal temperatuur) per druppel en dus is

$$k T \sim 4 \pi a^2 \sigma$$

waarbij a de druppelstraal is en σ de grensvlakspanning. Voor een druppelstraal van 8 nm levert dat bij kamertemperatuur: $\sigma \sim 0.005 \text{ mNm}^{-1}$. Zo'n extreem lage grensvlakspanning wordt door gewone surfactanten, ook al verlagen die volgens de Gibbs adsorptieformule (2) de grensvlakspanning sterk, niet bereikt.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1} = - \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_1} \right]$$

Hierin is μ_1 de chemische potentiaal van component 1, Γ_1 de geadsorbeerde hoeveelheid per eenheid van oppervlak, R de gasconstante en c_1 de concentratie van 1. Ofschoon Γ voor de sterk adsorbeerbare surfactanten groot is, en dus σ snel daalt met toenemende concentratie, houdt die daling op, voordat $\sigma \sim 0$ bereikt is, omdat de surfactant moleculen zich associëren tot micellen (bij de kritische micelvormingsconcentratie, c.m.c.), waarna de concentratie der enkele moleculen niet meer toeneemt. Hier wordt de verklaring van de rol van de cosurfactant gevonden, die naast en tegelijk met de surfactant geadsorbeerd wordt en die zijn eigen grensvlakspanningsdaling aan die van de surfactant toevoegt, zodat bij voldoende hoeveelheid cosurfactant, de grensvlakspanning wel nul kan worden. Figuur 1 illustreert dit. Er zijn bepaalde surfactanten, die ook zonder hulp van een cosurfactant zo'n lage grensvlakspanning kunnen bereiken. Dat zijn o.a. surfactanten met twee, in plaats van met één, lange koolwaterstofketens (voorbeelden: AOT, en di methyl di cetyl (C_{16}) ammonium chloride) en ook niet ionogene surfactanten, zoals $C_{12} H_{25} (OCH_2CH_2)_6 OH$, die bij een bepaalde temperatuur evenveel (of even weinig) voorkeur hebben voor olie als voor water. In al deze gevallen is de micelvorming moeilijk.

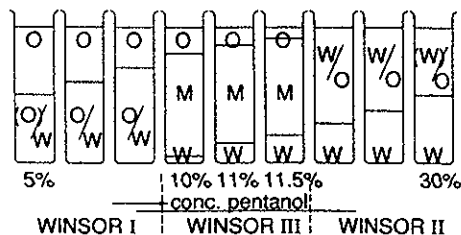


Figuur 1 Grensvlakspanning olie-water, σ , tegen de logaritme van de surfactantconcentratie (in water), $\log C_{sa}$, voor verschillende concentraties cosurfactant (in de oliephase). De meest linkse curve geldt voor een cosurfactant concentratie, die zo hoog is, dat de c.m.c. van de surfactant niet meer bereikt wordt. Als $\sigma \sim 0$ is treedt spontaan microemulsievorming op.

De rest van dit verhaal spits ik toe op het geval van een eenstaartige ionogene surfactant met een cosurfactant, in het bijzonder omdat dan de elektrische dubbellaag een rol speelt en daarmee kan de invloed van de zoutconcentratie kwantitatief aangepakt worden.

Fasenevenwichten

Als σ werkelijk naar nul gaat, zou men verwachten ook grove emulsies (stralen van enkele of vele micrometers) thermodynamisch stabiel te kunnen maken. Anderzijds, zolang de mengentropie van druppels met medium een rol speelt, zou het voordelig zijn als de druppels al (of bijna al) hun inhoud afstoten, want dan wordt hun aantal groter en de vrije energie van menging meer negatief. Geen van deze beide extremen gebeurt. Een gegeven hoeveelheid surfactant blijkt een eindje, niet extreem grote hoeveelheid water (in W/O) of olie (in O/W) in de microemulsie te kunnen opnemen en de rest blijft als aparte water of olie fase bestaan. Figuur 2 laat schetsmatig zien, hoe bij constante hoeveelheid surfactant en constant zout gehalte bij toename van de hoeveelheid cosurfactant eerst de waterfase meer en meer olie opneemt, waarbij O/W microemulsie gevormd wordt totdat, al vóórdat alle olie is opgenomen, er water overschiet en het systeem vergaat in een W/O microemulsie, die bij meer cosurfactant steeds minder water in de olie fase opneemt. We kunnen dus 3 gebieden onderscheiden; O/W + overmaat O, O en W samen met surfactant in een middenfase, M, in evenwicht met zowel O als W, die overschieten, en een W/O microemulsie met overmaat water. Een zelfde soort reeks krijgen we, als bij constante concentratie cosurfactant het zoutgehalte van b.v. 0.1 M tot 0.4 M gevarieerd wordt. Zou er bij een hogere beginconcentratie surfactant gewerkt zijn, dan was in het middengebied alle olie en alle water in de microemulsie opgenomen. De drie gebieden worden naar de onderzoeker [3] die ze in deze vorm beschreven heeft, Winsor I, Winsor III en Winsor II, genoemd.



Figuur 2. Schematisch overzicht van fase evenwichten in microemulsies. Gelijke volumina van olie (cyclohexaan plus 1-pentanol) en 0.3 M NaCl in water met 2% NaDS (natrium dodecylsulfaat) worden voorzichtig (bij schudden kan ongewenst schuim of grove emulsie ontstaan) bij elkaar gebracht. Dan vormt zich spontaan een O/W microemulsie met overmaat water (Winsor I) bij laag pentanol gehalte. Bij hoge, maar niet al te hoge pentanol concentratie vormt zich het Winsor II (W/O + W) evenwicht en in smal tussengebied (10-11/2% pentanol in olie) vormt zich het Winsor III evenwicht, waarbij de emulsie tegelijk met O en met W in evenwicht is. Als van een hogere concentratie NaDS wordt uitgegaan b.v. van 6%, dan wordt in het middengebied alle W en O in de microemulsie opgenomen.

Bij constante pentanol concentratie b.v. 19% ontstaat bij variëren van de NaCl concentratie van 0.1 M tot 0.4 M een soortgelijke reeks met O/W bij lage en W/O bij de hoge zoutconcentratie.

Het staat wel vast, dat in de Winsor I microemulsies bij lage zout- en/of cosurfactant concentraties, oliedruppeltjes in water gedispergeerd zijn, in Winsor II-systemen bij hoge zout en/of cosurfactant concentraties, waterdruppels in olie, en aangezien de microemulsie blijkbaar continue van O/W naar W/O overgaat moet er in het middengebied een bicontinue microemulsie bestaan, waar olie in water, met op hun grensvlak de oppervlakteactieve stoffen, zich door elkaar heen kronkelen, ongeordend, want het systeem is niet dubbelbrekend. Bij veel hogere surfactantconcentratie komen daar ook nog geordende vloeibaar kristallijne fasen voor, maar die zal ik verder buiten beschouwing laten.

Het bestaan van deze fasenevenwichten en het beperkt opnemen van olie of water duiden er op, dat het grensvlak niet alleen een lage grensvlakspanning moet hebben, maar ook een voorkeurskromming en een stijfheid, die zich tegen afwijking van die voorkeur verzet.

In formules hebben we voor $d\sigma$ niet alleen als uitbreiding van formule (2)

$$d\sigma = -\sum_i \int_1 d\mu_i$$

maar

$$d\sigma = -\sum_i \int_1 d\mu_i + c_1 d\left(\frac{1}{R_1}\right) + c_2 d\left(\frac{1}{R_2}\right) = (\text{als } R_1 = R_2 = a)$$

$$= -\sum_i \int_1 d\mu_i + c d\left(\frac{2}{a}\right) \quad (3)$$

Hierin zijn R_1 en R_2 de hoofd kromtestralen van het oppervlak, die beide gelijk aan a worden voor een boloppervlak met straal a . c_1 en c_2 zijn parameters die de stijfheid van het oppervlak tegen verandering van R_1 en R_2 aangeven. Bij een oppervlak met rotatie symmetrie worden c_1 en c_2 gelijk en kunnen zij door c vervangen worden. De voorkeurskromming kan men aan formule (3) nog niet aflezen. Die wordt bereikt als c voor een zekere straal a^* gelijk nul wordt.

Tussen c en σ bestaat dan het verband:

$$c = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial (2/a)} \right) \text{ constante chemische samenstelling}$$

en dus heeft de grensvlakspanning, σ , bij de voorkeurskromming een minimum

Dat we bij de meer bekende capillaire verschijnselen (regendruppels, menisci in capillairen, druppels in "gewone" emulsies met een straal van micrometers) ons van de in c uitgedrukte stijfheid van het grensvlak niets aantrekken, maar bij microemulsies wel, hangt er mee samen dat bij microemulsies σ ongewoon klein en $2/a$ ongewoon groot is. Bovendien kan bij niet te sterk gekromde grensvlakken, zoals Gibbs reeds liet zien [4], de invloed van de $c d(2/a)$ term geheel verdwijnen door een kleine verschuiving van het zogenaamd Gibbs-vlak, maar bij microemulsies zou die verschuiving zo groot moeten zijn, dat het nieuwe Gibbs-vlak onrealistisch ver van de fysische grenslaag zou vallen.

De vrije energie van microemulsies

Als een microemulsie inderdaad thermodynamisch stabiel is moet haar vrije energie, G^m , minimaal zijn. In dit gebied zijn thermodynamische beschouwingen voor een goed begrip onmisbaar. Het gaat niet alleen om de strijd tussen grensvlak vrije energie en de entropie van dispersie van druppels, maar ook in het grensvlak zelf staan de entropie van de ketens en de vrije energie van de elektrische dubbellaag tegenover elkaar. Bovendien

gaat het om een aantal op zich zelf kleine effecten en moeten we goed oppassen, dat we alle relevante termen meenemen

De Gibbs vrije energie, G^m , (we werken bij constante druk) van een microemulsie van het druppeltype kan op drie manieren beschreven worden, namelijk 1° als de som van de chemische potentialen, μ_1 , van de moleculaire componenten, 1, (aantal molen n_1), of 2° als de som van de chemische potentialen van de componenten (aantal molen n_{1m}) van de continue vloeistof (het "medium", m) plus de chemische potentialen μ_{dj} , van de druppels van categorie (grootte), J (aantal druppels n_{dJ}), of 3° als de som van de chemische potentialen μ_1 , van het medium vóór de menging, plus de chemische potentialen van de bestanddelen van de druppels vóór de menging, μ'_{1j} (aantal molen voor de hele groep j, n_{1j}), inclusief de oppervlakte termen, plus de vrije energie van de menging van druppels en medium, c_{Tmeng} . Dat levert

$$G^m = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_{1m} \mu_{1m} + \sum_j n_{dJ} \mu_{dJ} = \quad (5)$$

$$= \sum_i n_{1m} \mu'_{1m} + \sum_j \sum_i n_{1j} \mu'_{1j} + \sum_j n_{dJ} 4\pi a_j^2 \sigma_j + \sum_j n_{dJ} 4\pi a_j^2 x \Delta p_j + c_{Tmeng}$$

Hierbij zijn μ'_{1j} en μ'_{1m} chemische potentialen bij omgevingsdruk, is $4\pi a_j^2 \sigma_j$, de vrije grensvlakenergie per druppel, waarbij de grensvlakspanning van de druppelstraal, en dus van j afhangt (zie formule 4), is x de dikte van de laag geadsorbeerd surfactant en zout, dus $x = [s_a \bar{V}_{sa} + [n_{acc} \bar{V}_{nacc}$ met \bar{V}_i = het mol volume van i en s_a staat voor surfactant. De term met x moet er ij, want wel zorgt de $4\pi a_j^2 \sigma_j$ term er impliciet voor, dat de inhoud van de druppel op de Laplace druk Δp_j komt, maar ook het buiten de straal a geadsorbeerde sa en zout zijn in evenwicht met die stoffen in de druppel en hun chemische potentiaal is dus $\mu'_1 + \bar{V}_1 \Delta p_j$.

De Laplace druk, Δp_j , ziet er door de invloed van de stijfheidsparameter c (zie formule 4) wat ingewikkelder uit dan we gewend zijn. Als we van een druppel met straal a die straal op a + da brengen verricht de druk, Δp , een arbeid $4\pi a^2 da \Delta p$, die juist gecompenseerd wordt door de toename van de grensvlak vrije energie $d(4\pi a^2 \sigma)$ en dus

$$\Delta p = \frac{d(4\pi a^2 \sigma)}{4\pi a^2 da} = \frac{2\sigma}{a} + \frac{\partial \sigma}{\partial a} = \frac{2\sigma}{a} - \frac{2}{a^2} \frac{\partial \sigma}{\partial (2/a)} = \frac{2\sigma}{a} - \frac{2c}{a^2} \quad (6)$$

Voor de mengterm, G_{meng} , gebruiken we de formule voor ideaal gedrag. Correctie voor de eindige afmetingen der druppels via "harde bollen formules" die wij eerder [5] voor monodisperse emulsies toepasten, wordt voor polydisperse systemen niet onmogelijk, maar wel ingewikkeld. We schrijven

$$G_{meng} = \sum_j n_{dJ} k T \left(\ln \frac{n_{d1}}{n_j} - 1 + \ln \left(\frac{\pi}{12n_j} \right)^{3/2} V_{dJ} \right)$$

$$= \sum_j n_{dJ} k T \left(\ln \frac{4\pi a_j^3}{3 V^m} n_{dJ} - 1 + \frac{3}{2} \ln \frac{V_w}{16a_j^3} \right) \quad (7)$$

Hierbij is V^m het volume van de microemulsie, V_{dJ} het volume van één druppel van type j, n_j het aantal moleculen in zo'n druppel en V_w het volume van één molecuul in de druppel. Voor V_w nemen we het volume van één water molecuul in een W/O microemulsie, het gemiddelde volume van olie en cosurfactant in een O/W microemulsie. De term $\ln V_{dJ} + 1.5 \ln (\pi/12n_j)$ is voorgesteld door Reiss [6] en houdt er rekening mee, dat het zwaartepunt van een druppel door het hele volume V^m bewegen kan, maar dat in een stilstaande druppel (die dus

geen Brownse beweging heeft) het zwaartepunt ook al enige bewegingsvrijheid heeft.

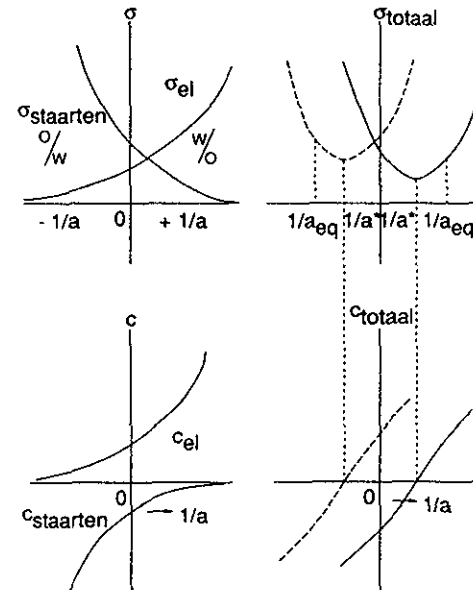
Uit de laatste gelijkheid van formule (5) laat zich een expliciete formule voor de chemische potentiaal der druppels, μ_{dJ} , afleiden, die via de mengterm (formule 7) en (n_{dJ}/V^m) dus de concentratie van de druppels van type j bevat. Aangezien μ_{dJ} zich op basis van de wet van de massawerking (formule 8) ook in de chemische potentialen μ_1 van de druppelcomponenten laat uitdrukken kan tenslotte een expliciete formule voor n_{dJ}/V^m gevonden worden, uitgedrukt is onder meer de druppelstraal, de grensvlakspanning en de stijfheidsparameter

$$\mu_{dJ} = \sum \frac{n_{1j}}{n_{dJ}} \mu_1 \quad (8)$$

Daarmee zijn we goed op weg, maar zolang we niet kunnen aangeven, hoe σ en c van de druppelstraal a afhangen, komen we niet verder.

Kwalitatief kunnen wij inzien dat bij gelijke oppervlakte ladingsdichtheid de elektrische dubbellaag sterker gecompriemd wordt in een waterdruppel naarmate deze kleiner is, en een lossere structuur krijgt in het water om een oliedruppel naarmate deze groter is. Die oppervlakte ladingsdichtheid is groot en wordt veroorzaakt door de ionisatie van de surfactant moleculen.

Ook mogen wij verwachten dat de staarten van de geadsorbeerde oppervlakteactieve stoffen in de knel zullen komen in kleine oliedruppels en alle ruimte zullen hebben in de laag om kleine waterdruppels.



Figuur 3. Schematische voorstelling van de invloed van de surfactantstaarten en van de elektrische dubbellaag op de grensvlakspanning, σ , en de stijfheidsparameter, $c = \partial \sigma / \partial (2/a)$, als functie van de kromming van het grensvlak. $1/a = 0$ of $a = \infty$ een plat grensvlak voorstelt. De straal, waarvoor $c = 0$, wordt natuurlijk straal, a^* , genoemd. De werkelijk in microemulsies bereikte straal (gemiddelde straal, $\langle a \rangle$) is kleiner wegens het entropie voordeel.

In figuur 3 is te zien hoe volgens deze kwalitatieve redenering σ en c veranderen als functie van de kromming ($1/a$ of $2/a$). De straal a noemen wij positief als het grensvlak zich kromt om het water, negatief als het zich kromt om de olie en $1/a = 0$ stelt een vlak grensvlak voor. We zien dat de stijfheidsparameter negatief is voor kleine oliedruppels, positief voor kleine waterdruppels. Waar c door nul gaat hebben wij de voorkeurskromming, aangegeven door $1/a^*$. Bij positieve a^* verwachten wij een W/O emulsie met druppelstralen wat kleiner dan a^* , bij negatieve a^* worden het O/W emulsies met druppels ook weer kleiner dan a^* . Dat brengt het compromis tussen stijfheid die naar a^* stuurt en mengentropie die a juist klein wil maken met zich mee.

σ moet dan een minimum hebben bij $1/a^*$ en er globaal parabolisch uitzien. De hoogte van σ boven de as kan zich dan, volgens formule (2), nog binnen ruime grenzen aanpassen aan de overige eisen van het systeem door veranderingen in de kleine concentratie van de surfactant moleculen, waarbij de adsorptie Γ_{sa} en het aantal geadsorbeerde moleculen, en dus het totale grensvlak praktisch niet veranderen. Uit het onderzoek waarbij de druppels monodispers veronderstelt werden [5] bleek, dat c tegen $1/a$ goed door een rechte lijn benaderd wordt en ook voor polydisperse microemulsies schrijven wij

$$c = -b + \frac{d}{a} \quad (9)$$

$$\text{en } \sigma = \sigma_{\infty} - \frac{2b}{a} + \frac{d}{a^2} \quad (10)$$

waarbij b van zout- en cosurfactant concentraties afhangt, d voor de beschouwde microemulsies van cyclohexaan, water, NaDS (natriumdodecylsulfaat, 1-pentanol en NaCl, tussen 1 en 20% pentanol in cyclohexaan en tussen 0.1 M en 0.4 M NaCl vrijwel constant was en gelijk aan 2.5 à 2.8 kT . b is van de orde 10^{-12} N en hoe b met de zoutconcentratie verandert, kan uit de theorie van de elektrische dubbellaag berekend worden (zie [5]). Door van het empirische feit gebruik te maken, dat zout en cosurfactant wat de eigenschappen, speciaal de fasenevenwichten van de microemulsies betreft, elkaar vervangen kunnen, kan men ook de invloed van de cosurfactant concentratie op b kwantitatief begripen.

De laatste bladzijden recapitulerend zien wij hoe de druppelgrootte verdeling kan worden afgeleid. Uit formules (5) en (7) voor G^m vinden wij $\mu_{d,j}$ die o.a. een term $kT \ln(n_{d,j}/V^m)$ bevat. Via de massawerkingswet (8) vervangen wij $\mu_{d,j}$ door een combinatie van μ_1 's. $kT \ln(n_{d,j}/V^m)$ wordt dan een ingewikkelde functie van de straal a_j der j -deeltjes, van T_j en van Δp_j . Met formule (6) verdwijnt Δp_j en doet c_j de stijfheidsparameter zijn intrede en met formules (9) en (10) vervangen wij die voor elke categorie j verschillende σ_j en c_j door universele σ , b en d en de van j specifieke straal a_j . De formule voor de concentratie der deeltjes met straal a_j ziet er dan aldus uit:

$$\ln \frac{n_{d,j}}{V^m} = \ln \frac{48a_j^{3/2}}{\pi V_w^{3/2}} - \frac{4\pi d - 8\pi b x}{kT} + \frac{8\pi a_j}{kT} (b - x \sigma_x) - \frac{4\pi a_j^2}{kT} \sigma_x - \left(\frac{4\pi a_j^3}{3} + 4\pi a_j^2 x \right) \text{MU} \quad (11)$$

$$\text{met } \text{MU} = \left(\frac{\mu_1' - \mu_1}{\bar{V}_1 k T} \right) = \text{druppel componenten} \quad (12)$$

$\text{MU} = 0$ voor microemulsies in evenwicht met overmaat water en/of olie en is positief en van de orde 0.1 nm^{-3} voor onverzadigde microemulsies. Formule (11) geldt voor W/O. Voor O/W geldt een iets gewijzigde formule, waarbij de x termen van teken omdraaien, maar a_j , anders dan in figuur 3 wel positief genomen wordt

Tenslotte moet ik nog het verband aangeven tussen het categorie nummer j en a_j . Ik koos voor j het aantal geadsorbeerde surfactant moleculen per druppel, dus voor W/O

$$j = 4\pi a_j^2 \Gamma_{sa,j} N_{av} = 4\pi (a_j + \xi)^2 \Gamma_{sa} N_{av} \quad (13)$$

en voor O/W

$$j = 4\pi (a_j - \xi)^2 \Gamma_{sa} N_{av} \quad (14)$$

waarbij verondersteld is dat de surfactant moleculen een constante pakking hebben, dezelfde als op een vlak grensvlak, op een afstand ξ ($= 0.3 \text{ nm}$, zie [5]) in de olie richting van het grensvlak, waarvoor $\Gamma_{water} = 0$.

Realiseren we ons, dat in formule (11) d vastlegt, b bepaald wordt door zout- en cosurfactantconcentraties, en dat de hele druppelgrootteverdeling juist zo passen moet dat het totale grensvlak precies de gegeven hoeveelheid surfactant kan opnemen, dan moet blijkbaar σ_{∞} de grensvlakspanning van het vlakke grensvlak, zich daaraan aanpassen en dat kan door een kleine verschuiving tussen opgeloste en geadsorbeerde surfactant. Een enigszins paradoxale conclusie, want als eerste eis voor het bestaan van een microemulsie gold dat σ extreem laag moet zijn, maar nu blijkt dat σ zich wel aanpast aan de druppelconcentratie, terwijl de aard (W/O of O/W) en druppelgrootte veel meer door de stijfheid van het grensvlak en zijn voorkeurskromming beheerst worden.

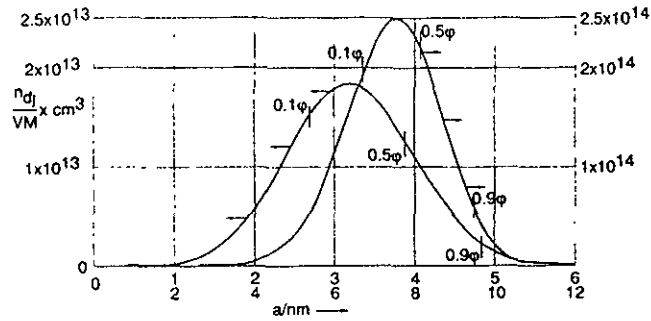
Ik mag hier niet onvermeld laten, dat ook anderen op soortgelijke wijze over microemulsies gedacht en geschreven hebben. Ik noem in het bijzonder H.-F. Eicke en medewerkers [7] die een veel groter aantal categorieën in rekening brengen door met een gegeven aantal surfactant moleculen variabele hoeveelheden water te combineren, en Eriksson en Ljunggren [8], die bovendien nog rekening houden met fluctueren van de vorm van de druppels. Dit laatste levert zoveel categorieën op, die dan elk in zeer kleine concentratie aanwezig zijn, dat het daarbij mogelijk is de gehele Reiss factor, die zeker nog omstrede is, weg te laten.

Typisch voor Utrecht is in de hier beschreven aanpak het gebruik maken van inzicht in de elektrische dubbellaag. Voor meer gegevens over het Utrechtse werk verwijs ik naar de literaturnummers [5], [9] tot en met [13]

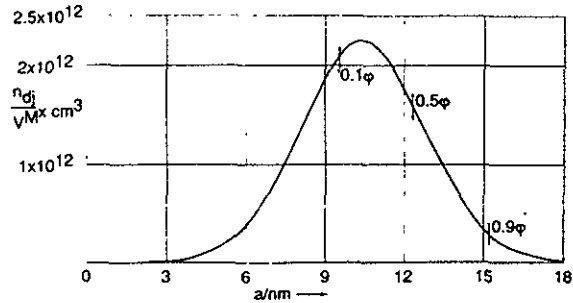
Resultaten

Ik laat nu enkele resultaten zien van druppelgrootteverdelingen en invloed van het zoutgehalte op gemiddelde druppelstraal en de grensvlakspanningen in Winsor I en II evenwichten. De nodige experimentele gegevens zijn ontleend aan het werk van Fred Verhoeckx [5], [9] en [10].

Figuur 4 en 5 tonen druppelgrootte verdelingen voor O/W (Winsor I evenwicht) en W/O (zowel verzadigd, Winsor II als halfverzadigd bij dezelfde hoeveelheid surfactant). De spreiding in druppelgrootte is vrij



Figuur 4. Druppelgrootte verdeling (berekend) in een verzadigde (Winsor II evenwicht) W/O microemulsie bij 19% pentanol in 81% cyclohexaan; 0.25 M NaCl in water; ξ (volume fractie) = $\sum N_{d_j} \frac{4}{3} \pi a_j^3 / V^m = 2\%$; 0.01554 mol geadsorbeerd NaDS per liter emulsie. Parameter b en d uit de formules (9) en (10) zijn aangepast zoals beschreven in de tekst na formule (15). De hogere en smallere curve geldt voor een half verzadigde microemulsie (dus $\xi = 1\%$) bij dezelfde hoeveelheid NaDS als voor de verzadigde. De verticale streepjes gemarkeerd 0.1 ξ , 0.5 ξ en 0.9 ξ geven de druppelstraal aan waar beneden 10%, 50% en 90% van het totale geemulgeerde volume bereikt wordt.



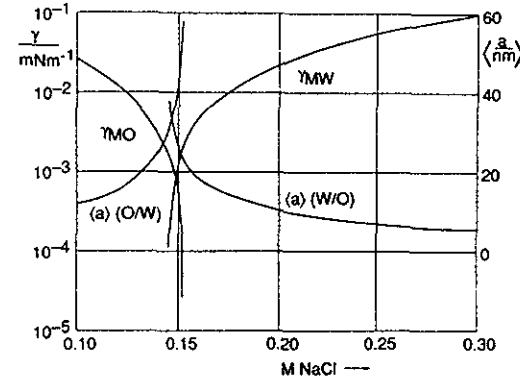
Figuur 5. Druppelgrootte verdeling in een verzadigde (Winsor I) O/W microemulsie met een samenstelling als in figuur 4, behalve dat de zoutconcentratie 0.1 M is en het geadsorbeerde NaDS-gehalte 0.007467 mol per liter. Men bedenke dat de druppelstraal voor een O/W microemulsie een zekere minimumwaarde heeft (in dit geval 2.4 nm) omdat het geadsorbeerde surfactant en cosurfactant aan de binnenkant van de straal a_j gelocaliseerd zijn. a_j zelf komt met het Gibbs-vlak overeen, waarvoor water niet geadsorbeerd wordt, dus $\Gamma_w = 0$.

groot, en neemt, ook relatief, af bij kleinere druppelgrootte. Er is weinig experimenteel vergelijkingsmateriaal, maar voorlopige SAXS-metingendoor Van Aken [14] geven ook aan, dat er een spreiding van 20% of meer aanwezig is.

In figuur 6 is te zien hoe de berekende gemiddelde deeltjes straal $\langle a \rangle$ afhangt

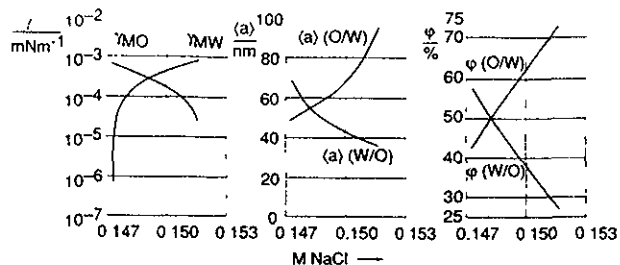
$$\langle a \rangle = \left(3 \sum_j N_{d_j} \frac{4}{3} \pi a_j^3 \right) \left(\sum_j N_{d_j} 4 \pi a_j^2 \right)^{-1} \quad (15)$$

van de zoutconcentratie en in dezelfde figuur zijn ook de grensvlakspanningen J_{MO} en J_{MW} tussen de microemulsie en overmaat olie of water uitgezet. J_{MO} en J_{MW} zijn op een in 't algemeen heel kleine correctie na gelijk aan σ . De bijdrage van de paraffinestaarten in de adsorptielagen aan de stijfheidsparameter, dus aan b en d uit formule (9), zijn zo aangepast dat bij 0.15 M NaCl b nul is en dus $a^* \rightarrow \infty$ en dat bij 0.30 M NaCl $\langle a \rangle = 6$ nm, zoals experimenteel [5] gevonden is bij 19% 1-pentanol in 81 gew. % cydohexaan. De gemiddelde stralen bij andere zoutgehalten (resp. andere cosurfactantgehalten) kloppen dan goed met de waarnemingen. De berekende grensvlakspanningen hebben kwalitatief het juiste verloop, ze zijn ook van de goede orde van grootte, maar de waarnemingen liggen wat hoger dan de berekeningen.



Figuur 6. Gemiddelde druppelstralen, $\langle a \rangle$, en grensvlakspanningen J_{MO} tussen microemulsie en overmaat olie resp. J_{MW} tussen microemulsie en overmaat water in Winsor I en II evenwichten bij $\xi = 2\%$. Voor de parameters b en d , zie tekst.

Interessant is dat er in een klein gebied van zoutconcentraties om 0.15 M heen zowel W/O als O/W microemulsies kunnen bestaan en dus microemulsies die met overmaat water of overmaat olie in evenwicht kunnen zijn. Men kan dit verschijnsel nog een stapje verder drijven en samenstellingen van microemulsie met olie-water verhoudingen van b.v. 1 op 1 vinden, die even goed als O/W als als W/O beschreven kunnen worden, en die men dus als een zij het wat primitief model van de middelfase microemulsies kan zien. Figuur 7 geeft daar de voorbeelden van.



Figuur 7. Gemiddelde druppelstralen $\langle a \rangle$, grensvlakspanningen γ_{MO} en γ_{MW} en volume fracties ξ (O/W) en ξ (W/O) in paren Winsor I en Winsor II evenwichten, zo gekozen dat de chemische samenstellingen van de twee microemulsies identiek zijn en dat ξ (O/W) + ξ (W/O) = 1.

Ook al is er op een aantal punten aan de hier beschreven thermodynamische beschouwingen over microemulsies in evenwicht nog een en ander te verbeteren, het feit dat men kwantitatieve uitspraken over druppelgrootte, grensvlakspanning en stijfheidsparameter kan doen, maakt het interessant deze resultaten te vergelijken met reologische gegevens over diezelfde microemulsies in beweging. Overeenkomsten zullen beide beschouwingwijzen versterken, verschillen, naar men mag verwachten, de weg naar verbeteringen wijzen.

Dankbetuigingen. Ik ben Prof. A. Vrij dankbaar, dat hij mijn aandacht op microemulsies gevestigd heeft en in een vroeg stadium mij voor een valkuil in de thermodynamica behoed heeft. Prof. P.L. de Bruyn, Prof. H.N.W. Lekkerkerker en hun medewerkers G.J. Verhoeckx en G. van Aken ben ik dankbaar voor de intensieve samenwerking. De heer J.L. den Boesterd verzorgde de figuren snel en mooi. Dr. R.J.J. Jongschaap van de Universiteit Twente sprong in voor het laten verwerken van mijn manuscript tot typescript toen dat in Utrecht onverwacht niet op tijd mogelijk bleek te zijn.

Geciteerde literatuur:

1. T.P. Hoar en J.H. Schulman, Nature, **152**, 102-103 (1943).
2. A.A. Caljé, W.G.M. Agterhof en A. Vrij, in K.L. Mittal, ed., Micellization, solubilization, and microemulsions, Vol 2, Plenum Press, New York, 779-790 (1977)
3. P.A. Winsor, Frans Faraday Soc., **44**, 376-398 (1948); solvent properties of amphiphilic compounds, Butterworth, London, 7, 57-60, 68-71, 190 (1954)
4. The collected works of J. Willard Gibbs, Vol 1, Yale University Press, New Haven, 225-228 (1948)
5. J.Th.G. Overbeek, G.J. Verhoeckx, P.L. de Bruyn en H.N.W. Lekkerkerker, J. Colloid Interface Sci., **119**, 422-441 (1987)
6. H. Reiss, J. Colloid Interface Sci., **53**, 61-70 (1975); Adv. Colloid Interface Sci., 7, 1-66 (1977)
7. M. Borkovec, H.F. Eicke en J. Ricka, J. Colloid Interface Sci., **131**, 366 (1988)
8. J.C. Eriksson en S. Ljunggren, Progress Colloid Polymer Sci., **82**, (1990)
9. G.J. Verhoeckx, P.L. de Bruyn en J.Th.G. Overbeek, J. Colloid Interface Sci., **119**, 409-421 (1987)
10. P.L. de Bruyn, J.Th.G. Overbeek en G.J. Verhoeckx, J. Colloid Interface Sci., **127**, 244-255 (1989)
11. J.Th.G. Overbeek, Progress Colloid Polymer Sci., **83**,(1990).
12. J.Th.G. Overbeek, in K.L. Mittal, ed., Surfactants in Solution, verslag van het 8th International Symposium on Surfactants in Solution, Gainesville, Florida, juni 1990.
13. G. van Aken, Proefschrift Utrecht, A study of Winsor II microemulsion equilibria, 1990.
14. G. van Aken, privé mededeling.