

УДК 544.773.3 : 532.135

## Реология пищевых эмульсий

С.Р. Деркач, К.В. Зотова

Технологический факультет МГТУ, кафедра химии

**Аннотация.** Обзор посвящен описанию реологических свойств высококонцентрированных пищевых эмульсий и включает в себя анализ данных научной литературы и собственных экспериментальных результатов, полученных авторами. Рассмотрено влияние природы стабилизатора, а также свойств межфазных стабилизирующих слоев на реологию пищевых эмульсий.

**Abstract.** The paper describes rheological properties of highly concentrated food emulsions and includes the analysis of literature data and experimental results obtained by the authors. The influence of emulsifier nature and properties of stabilizing interfacial layers on food emulsion rheology has been considered.

**Ключевые слова:** эмульсии, реологические свойства, поверхностно-активные вещества, белки, полисахариды  
**Key words:** emulsions, rheological properties, surfactants, proteins, polysaccharides

### 1. Введение

Одной из основных тенденций современной пищевой индустрии является создание экологически чистых и энергетически сбалансированных продуктов питания, а именно продуктов на основе чистой воды, белков, жиров и углеводов, обеспечивающих высокое качество пищи. Увеличивается также спрос потребителя на продукты лечебно-профилактического и диетического питания.

Многие пищевые продукты представляют собой высококонцентрированные эмульсии. Такие эмульсии определенно относятся к так называемым "мягким веществам" ("soft matter" – термин, предложенный, по-видимому, де Женом, получил широкое распространение в научной литературе). Необходимо отметить, что интерес к созданию эмульсионных систем с высокой концентрацией дисперсной фазы связан с тем, что именно дисперсная фаза является носителем разнообразных полезных прикладных свойств, если рассматривать эмульсию с технологической точки зрения в качестве основы для производства различных пищевых продуктов. При таком рассмотрении непрерывная дисперсионная среда является всего лишь переносчиком "полезных" капель и в некотором смысле оказывается балластом.

Переработка различных пищевых эмульсий сопровождается сложными физико-химическими и механическими процессами, изучение которых позволяет организовать объективный контроль качества и управление технологическим циклом производства. Реологические исследования эмульсий дают возможность более глубоко изучить природу происходящих физико-химических процессов.

Другая не менее важная задача, которую выполняют реологические исследования высококонцентрированных пищевых эмульсий, заключается в изучении структуры "мягкого материала", т.е. конечного продукта. Реологические характеристики крайне чувствительны даже к незначительным структурным изменениям материала. Установление взаимосвязи "реологические свойства – структура", наряду с выявлением природы и количественного описания вязко-упругости эмульсий остается одной из важных задач реологии, что нашло свое отражение в недавно опубликованных работах (Derkach, 2009; McClements, 2009; Fischer, Windhab, 2011).

В представленном обзоре речь будет идти о реологических свойствах высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных белками и смесями белков с поверхностно-активными веществами (ПАВ), полисахаридами, полиэлектролитами, а также о влиянии состава стабилизатора на реологию эмульсий.

### 2. Образование высококонцентрированных эмульсий

Эмульсии с содержанием дисперсной фазы, превышающим концентрацию  $\varphi^*$  предельно плотной упаковки сферических капель (без их деформирования), называют высококонцентрированными. В зависимости от распределения капель по размерам и упорядоченности в пространственном расположении капель концентрация  $\varphi^*$  отвечает значениям порядка 0.71-0.75.

Общий термодинамический подход к получению высококонцентрированных эмульсий и объяснению их реологических свойств был предложен Принсеном (Princen, 1986; Princen, Kiss, 1986) и затем развит и детально объяснен в работах (Lacasse et al., 1996; Mason et al., 1997; Mason, 1999). Согласно предложенным представлениям, получение высококонцентрированных эмульсий возможно путем приложения к системе внешнего давления, сжимающего эмульсионные капли. При сжатии изначально сферические капли трансформируются в многогранники, более полно заполняющие объем. Такие эмульсии (рис. 1) иногда называют "сжатыми".

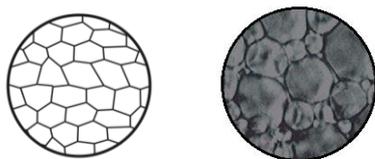


Рис. 1. Структура высококонцентрированной эмульсии – схема (слева) и микрофотография реальной пищевой эмульсии (стабилизированной желатиной с лецитином) (справа)

По физической природе внешнее давление, приложенное для сжатия эмульсии, эквивалентно осмотическому давлению  $\Pi$ , создаваемому в термодинамической системе, которое уравнивается энергией, запасаемой вследствие увеличения поверхности капель при изменении их формы, так что

$$-\Pi dV = \sigma dS, \quad (1)$$

т.е. работа, совершаемая осмотическим давлением при изменении объема  $dV$ , равна работе изменения поверхности  $\sigma dS$  ( $\sigma$  – межфазное натяжение).

Подставив выражение для концентрации эмульсии, получим соотношение:

$$\Pi = \sigma \varphi d(S/V)/d\varphi, \quad (2)$$

Предложенный термодинамический подход к рассмотрению процесса образования высококонцентрированных эмульсий предполагает, что именно запасенная поверхностная энергия обуславливает упругость эмульсии в целом, проявляющуюся при сдвиговом деформировании.

### 3. Реологические свойства высококонцентрированных пищевых эмульсий

Реологические свойства эмульсий, стабилизированных белками и их смесями с различными веществами, часто способных к комплексообразованию с белком, обладают определенной специфичностью, обусловленной присутствием именно высокомолекулярного вещества в качестве стабилизатора и/или эмульгатора.

#### 3.1. Упругость

Как сказано выше, упругость является результатом работы, производимой против сил межфазного натяжения при создании межфазной поверхности. Модуль упругости, таким образом, зависит от степени деформирования капель и, как следствие, – от концентрации эмульсии  $\varphi$ .

В цитируемых выше работах было получено количественное выражение для статического модуля упругости  $G$ . Согласно (Princen, Kiss, 1986)

$$G = 1.77 \sigma \varphi^{1/3} (\varphi - 0.712) / R_{32} \quad (3)$$

или

$$G = 1.77 \sigma \varphi^{1/3} (\varphi - \varphi^*) / R_{32}, \quad (4)$$

где  $R_{32}$  – средний Sauter's (объем, отнесенный к поверхности) радиус капель. Полагается, что эта теория применима как для высококонцентрированных эмульсий при  $\varphi > \varphi^*$ , так и для пен, хотя численные константы могут незначительно зависеть от распределения капель по размерам, а также от толщины пленок между каплями.

Было введено понятие эффективного объема дисперсной фазы  $\varphi_{эф}$ , включающего прослойки дисперсионной среды (пленки) между каплями, для того, чтобы учесть отталкивание между каплями, точнее адсорбционными слоями. Соотношение между  $\varphi_{эф}$  и реальной объемной концентрации дисперсной фазы  $\varphi$  представляется следующим образом (Princen, Kiss, 1986):

$$\varphi_{эф}^{-1/3} = \varphi^{-1/3} - 1.105 h / D, \quad (5)$$

где  $h$  – толщина пленки;  $D$  – средний диаметр капель.

Показано также, что модуль накопления на плато описывается выражением

$$G_{pl}' = 1.5 (\sigma / R) (\varphi_{эф} - \varphi^*). \quad (6)$$

Минимальная толщина  $h$  пленок между деформированными каплями в высококонцентрированных эмульсиях, стабилизированных различными белками – бычьим сывороточным альбумином (БСА),  $\beta$ -лактоглобулином, казеином, лизоцимом, рассчитанная на основании измеренных модулей упругости в работе (Dimitrova, Leal-Calderón, 2004), составляет 3.5-4.2 нм. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом рассеяния нейтронов (Atkinson et al., 1995).

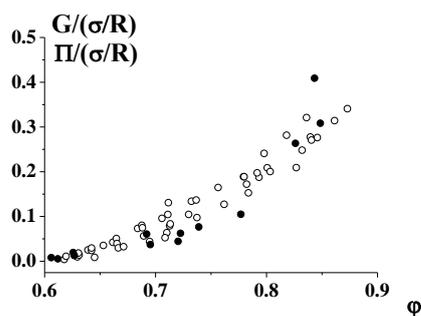


Рис. 2. Корреляция между модулем упругости при сдвиге  $G$  (светлые значки) и осмотическим давлением  $\Pi$  (темные значки) для высококонцентрированных эмульсий. Из (Lacasse et al., 1996), с разрешения American Physical Society

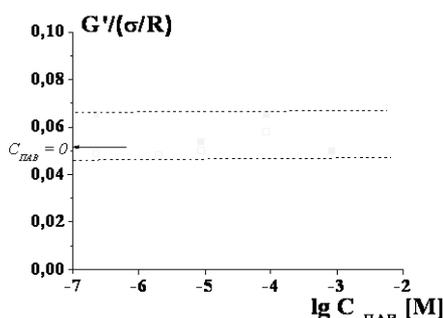


Рис. 3. Величина  $G'/(σ/R)$  для высококонцентрированных ( $φ = 0.78-0.82$ ) эмульсий. Эмульсии стабилизированы смесями БСА ( $8 \cdot 10^{-5}$  М) с двумя разными (закрашенные и незакрашенные символы) ПАВ. Из (Деркач и др., 2008)

Существенным элементом рассматриваемой концепции является возможность нормировки осмотического давления  $\Pi$  и модуля упругости при сдвиге  $G$  по лапласовскому давлению (Lacasse et al., 1996). Симбатность экспериментальных концентрационных зависимостей  $G$  и  $\Pi$ , нормированных по лапласовскому давлению ( $\sigma/R$ , где  $\sigma$  – межфазное натяжение,  $R$  – радиус капель), как показано на рис. 2, вполне убедительна.

В этой связи данные, приведенные на рис. 3, подтверждают роль межфазного натяжения при возникновении упругих свойств эмульсий. Нормировка модуля упругости (модуль накопления)  $G'$  эмульсий, стабилизированных смесями белка с низкомолекулярным поверхностно-активным веществом (ПАВ), на величину лапласовского давления  $\sigma/R$  дает постоянную величину порядка 0.045-0.065 для всех исследованных систем.

Несмотря на то что изложенная концепция упругости вследствие деформации (сжатия) капель представляется очень наглядной, в ряде последующих работ отмечалось, что в действительности наблюдаемые значения модуля упругости для эмульсий, стабилизированных белками, оказываются большими, нежели предсказывается этой моделью (Dimitrova, Leal-Calderón, 2001; 2004; Bressy et al., 2003). Следовательно, возможны и иные концепции, описывающие упругость высококонцентрированных белковых эмульсий. Так, одной из возможных концепций является представление о том, что определяющую роль в упругости играет взаимодействие (отталкивание) сжатых капель (Izmailova, Yampolskaya, 1998; Измайлова и др., 1998), в то время как межфазное натяжение может и не быть решающим фактором.

Как показано в ряде работ (Pons et al., 1992; 1995; Bengoechea et al., 2006; Derkach, 2010; Деркач и др., 2007; Derkach et al., 2007), модуль упругости таких систем постоянен в широком диапазоне частот, охватывающем несколько десятичных порядков, что характерно для квази-твердых материалов. Типичными в этом отношении представляются данные, показанные на рис. 4 (Деркач и др., 2007), характеризующие высококонцентрированные эмульсии как линейные (в отношении механических свойств) упругие материалы с модулем, лежащим в диапазоне  $1-10^4$  Па.

Этим не исчерпываются особенности реологических свойств высококонцентрированных пищевых эмульсий. При сдвиговом деформировании они проявляют нелинейные как вязкоупругие, так и вязко-пластичные свойства. Нелинейная вязкоупругость обнаруживается при измерении амплитудной зависимости модуля упругости при любых частотах. Это явление характерно для многих вязкоупругих и вязкопластичных сред, включая структурированные коллоидные системы. Возрастание амплитуды деформаций при периодических колебаниях приводит к разрушению

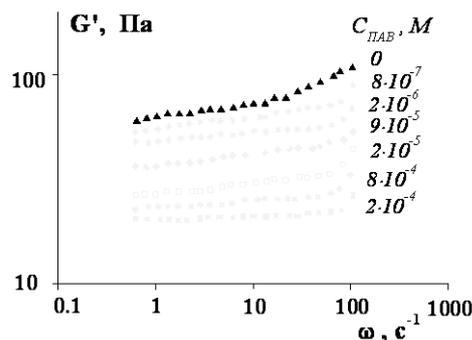


Рис. 4. Частотные зависимости модуля упругости эмульсий, стабилизированных БСА ( $C_{БСА} = 5 \cdot 10^{-5}$  М), при замещении белка на неионное ПАВ. Из (Деркач и др., 2007)

внутренней структуры и, тем самым, – к снижению модуля упругости (Деркач и др., 2007; Derkach et al., 2007; Helgerson et al., 2007; Деркач и др., 2008) (например, рис. 5).

Как говорилось выше, согласно базовой модели упругости высококонцентрированных эмульсий должен выполняться скейлинг модуля упругости по лапласовскому давлению ( $\sigma/R$ ), т.е. модуль должен быть пропорционален  $R^{-1}$ , что действительно наблюдалось в монодисперсных эмульсиях. Вместе с тем, в ряде работ (Bengochea et al., 2006; Mougel et al., 2006) показаны иные зависимости модуля (и предела текучести) от размера капель. Из этих экспериментальных данных следует, что природа упругости высококонцентрированных эмульсий обусловлена не только изменением поверхности капель при сжатии.

Альтернативное объяснение природы упругости высококонцентрированных эмульсий основано на анализе роли сил отталкивания, действующих между сжатыми каплями (Foudazi et al., 2010). При этом если показатель  $n$  в стейлинговом соотношении  $G \propto D^{-n}$  оказывается равным двум (как в (Масалова, Малкин, 2007)), то это означает, что определяющим источником упругой энергии оказываются именно силы взаимодействия (отталкивания) между каплями, а не изменение поверхностной энергии при сжатии капель.

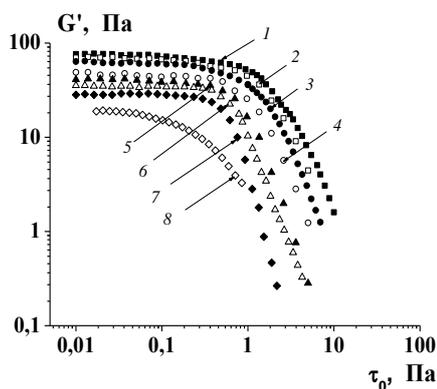


Рис. 5. Нелинейность вязкоупругих свойств ( $f = 1$  Гц) высококонцентрированных ( $\phi = 0.82$ ) эмульсий. Стабилизатор: смеси БСА ( $8 \cdot 10^{-5}$  М) с низкомолекулярным ионным ПАВ.  $C_{\text{ОДМАХ}}$ , М: 1 – 0, 2 –  $8 \cdot 10^{-7}$ , 3 –  $2 \cdot 10^{-6}$ , 4 –  $9 \cdot 10^{-6}$ , 5 –  $2 \cdot 10^{-5}$ , 6 –  $8 \cdot 10^{-5}$ , 7 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 8 –  $8 \cdot 10^{-4}$ . Из (Деркач и др., 2008)

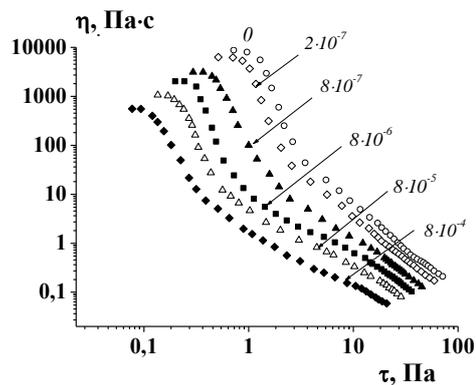


Рис. 6. Кривые течения эмульсий масло/вода ( $\phi = 0.80-0.82$ ), стабилизированных БСА ( $C = 8 \cdot 10^{-5}$  М) и его смесями с катионным ПАВ. Концентрации ПАВ (М) указаны у кривых. Из (Деркач и др., 2008)

### 3.2. Пластичность и вязкость

При приложении постоянно действующего напряжения высококонцентрированные пищевые эмульсии текут только при превышении некоторого порогового напряжения, который имеет смысл предела текучести  $\tau_y$ .

Таким образом, существуют два характерных признака квазитвердого поведения высококонцентрированных эмульсий – наличие упругости при отсутствии частотной зависимости модуля упругости и существование предела текучести при сдвиговых деформациях.

При этом сам характер кривой течения некоторых белковых эмульсий не вполне традиционен для неньютоновских жидкостей – на кривых течения наблюдается перегиб (рис. 6), и этот эффект, по-видимому, носит общий характер. Это явление может быть объяснено изменением механизма течения эмульсий (Masalova et al., 2005).

Как видно на рис. 6, предел текучести существенным образом зависит от состава стабилизатора, и замена высокомолекулярного стабилизатора (глобулярного белка) на низкомолекулярный (ПАВ) приводит к уменьшению его значения. Общая закономерность состоит в том, что природа стабилизатора и, соответственно, состав межфазных стабилизирующих слоев оказывают значительное влияние на реологическое поведение эмульсий в целом. Более того, например, в белковых системах реологические параметры межфазных адсорбционных слоев могут служить критерием перехода от стабильных эмульсий к микроэмульсионным системам (Izmailova, Yampolskaya, 2000).

Зависимость предела текучести от межфазного натяжения, размера капель и концентрации дисперсной фазы выражается следующим эмпирическим выражением (Princen, Kiss, 1986):

$$\tau_y = \sigma \phi^{1/3} [-0.08 - 0.114 \log_{10}(1 - \phi)] / R_{32}. \quad (7)$$

Предел текучести значительно возрастает даже при небольшом повышении концентрации дисперсной фазы, а его абсолютные значения составляют десятки Паскаль, что характерно для "мягких" структур. Представленные в работе (Масалова, Малкин, 2007) данные показывают, что и модуль, и предел текучести убывают до нуля при одинаковом значении  $\varphi^* \approx 0.76$ . Физический смысл наблюдаемого снижения предела текучести и модуля упругости до нуля при концентрации  $\varphi^*$  очевиден: при меньших концентрациях отсутствует упругость, обусловленная деформацией капель или их взаимодействием.

В сравнении с модулем упругости и пределом текучести высококонцентрированных эмульсий вязкостные свойства характеризуются более сложными зависимостями. Выражение для эффективной вязкости (в нелинейной области) предложено в работе (Princen, 2001)

$$\eta = \tau_y / \dot{\gamma} + 32 (\varphi - 0.73) \eta_c (N_{Ca})^{-1/2} \quad (8)$$

или

$$\eta = \tau_y / \dot{\gamma} + 32 (\varphi - \varphi^*) \eta_c (Ca)^{-1/2}, \quad (9)$$

где  $\eta_c$  – вязкость дисперсионной среды;  $Ca = \eta_0 \dot{\gamma} R / \sigma$  – капиллярное число. Эта зависимость справедлива при  $Ca < 10^{-4}$ . С уменьшением среднего размера капель вязкость эмульсии возрастает во всем диапазоне скоростей сдвига (Pal, 1996).

Таким образом, высококонцентрированные пищевые эмульсии представляют собой упругие вязкопластичные среды с выраженным пределом текучести, твердообразным поведением при малых деформациях и неньютоновским поведением при больших напряжениях сдвига.

### 3.3. Влияние природы стабилизатора

Можно выделить несколько групп поверхностно-активных веществ (ПАВ), стабилизирующих пищевые эмульсии. К первой группе относятся низкомолекулярные (может быть, точнее – олигомерные) ПАВ. Это, например, моно- и диэфиры глицерина с жирными кислотами, эфиры этиленгликоля, эфиры пропиленгликоля, эфиры жирных кислот и сорбитана, эфиры сахаров, эфиры сложных кислот и глицерина, индивидуальные жирные кислоты и их соли, ПАВ на основе модифицированных триглицеридов и др. (Поверхностно-активные..., 1993).

Вторая группа – это высокомолекулярные ПАВ, во многих случаях обладающие способностью к структурообразованию в межфазных слоях и в объеме фаз. Высокомолекулярные ПАВ можно подразделить на природные соединения (к ним относятся белки, глюкозиды и т.д.), продукты химической обработки природных полимеров (например, производные целлюлозы) и синтетические полимеры (например, поливиниловый спирт, карбоксилсодержащие полимеры на основе поливинилового спирта, соли поливинилпиридиния и т.п.) (Food emulsifiers, 1989). В качестве загустителей и студнеобразователей в пищевых эмульсиях широко используются природные полисахариды (гидроколлоиды), например агар, альгинаты, хитозан, каррагинан и др.

Особую группу веществ – стабилизаторов эмульсий – составляют микро- и/или наночастицы (включающие, например, белки, жиры, полисахариды), которые обладают ограниченным избирательным смачиванием (Dickinson, 2010). В реальной технологической практике также часто используют разнообразные комбинации (смеси) этих основных стабилизаторов, например низкомолекулярные и высокомолекулярные ПАВ, низкомолекулярные ПАВ и твердые частицы.

С термодинамической точки зрения ПАВ, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное натяжение. Межфазный слой ПАВ может рассматриваться в качестве третьей фазы (особенно в случае достаточно толстых структурированных слоев высокомолекулярных ПАВ (Измайлова и др., 2000)), которая изменяет силы взаимодействия между каплями, а также между каплей и дисперсионной средой.

Обсуждая влияние природы стабилизатора (ПАВ) на реологические свойства эмульсий, необходимо понимать, что достаточно трудно вычленишь влияние лишь одного этого фактора. При интерпретации экспериментальных данных можно с уверенностью говорить о различном действии ПАВ лишь при условии постоянства других параметров, оказывающих влияние на реологию системы, например химической природы жидких фаз, концентрации дисперсной фазы, среднего размера капель эмульсии, распределения капель по размерам. На практике это не всегда учитывается, что приводит к трудностям при сопоставлении и анализе полученных результатов. Прежде всего, определяющее значение имеют химическая природа (Sherman, 1955) и концентрация ПАВ, его растворимость в жидкостях, образующих эмульсию, а также структура, в том числе толщина межфазного адсорбционного слоя и, безусловно, реологические свойства слоя.

В эмульсиях, предназначенных для использования в пищевой промышленности, особо важную роль в качестве стабилизатора играют высокомолекулярные ПАВ.

При использовании высокомолекулярных ПАВ на межфазной границе возникает адсорбционный нанослой, обладающий упругостью и высокой структурной прочностью (Измайлова и др., 1998; Izmailova, 1979; Izmailova et al., 2001). К сожалению, еще не найдена возможность изучения адсорбционных слоев непосредственно в эмульсиях, поэтому исследуют модельные системы на стационарных границах раздела углеводород/вода (Измайлова и др., 2000; Деркач и др., 2009; Krägel et al., 2008; Kragel, Derkach, 2010; Miller, Liggieri, 2010). Результаты исследований реологических свойств межфазных слоев можно найти в специальных монографиях (Измайлова и др., 1988; Interfacial rheology, 2009) и обзорах (Krägel et al., 2008; Murray, 2011; Ravera et al., 2010; Bos, van Vliet, 2001).

Несомненно, существует взаимосвязь между реологическими свойствами межфазных слоев высокомолекулярных ПАВ и стабильностью эмульсий, поскольку последняя определяется, главным образом, упругостью (термодинамический фактор) и вязкостью (кинетический фактор) слоя при взаимодействии капель. Опубликовано достаточно много работ, в которых показана корреляция между реологическими свойствами слоев и агрегативной устойчивостью эмульсий (Mason, 1999; Foudazi et al., 2010; Yarranton et al., 2007; Mishchuk et al., 2004; Tadros, 1994), эмульсионных капель (Erni et al., 2008) и тонких пленок (Izmailova, Yampolskaya, 1998; Rey, 2001), в том числе стабилизированных белками (Dickinson, 1998; Aken et al., 2004; Izmailova, Yampolskaya, 2000; Aken et al., 2002).

Межфазные адсорбционные слои высокомолекулярных ПАВ, обладающие специфическими реологическими характеристиками, безусловно, вносят свой вклад в реологию эмульсий в целом.

Роль межфазных слоев стабилизатора (ПАВ) заключается в обеспечении сил отталкивания между каплями при их взаимодействии. Во всех теоретических моделях для эмульсий, рассмотренных ранее, изначально предполагается, что межфазное натяжение не изменяется в процессе сдвиговой деформации вследствие быстрой релаксации межфазных адсорбционных слоев, что соответствует измерениям при нулевой частоте. На самом деле, при экспериментальной частоте, отличной от нуля, локальные изменения межфазного натяжения (упругости межфазного слоя) будут вносить свой вклад в общую упругость эмульсий. В работе (Hemar et al., 1995) показано, что и дилатантный, и сдвиговый модули межфазных амфифильных слоев вносят вклад в вязкоупругость дисперсных систем, при этом их влияние не одинаково и зависит от частоты деформаций.

Очевидно, что эффект упругости межфазных слоев может быть обнаружен в случае, если время релаксации слоя сравнимо (или превышает) с величиной, равной обратной частоте, используемой в эксперименте. Время релаксации монослоев низкомолекулярных ПАВ составляет порядка миллисекунды и меньше, поэтому в случае низкомолекулярного стабилизатора влияние поверхностной упругости несущественно при обычно используемой частоте в 1 Гц.

Иная ситуация складывается в случае высокомолекулярных ПАВ, формирующих вязкоупругие межфазные слои. В серии работ (Dimitrova, Leal-Calderón, 2004; 2001) на примере эмульсий, стабилизированных белками (бычий сывороточный альбумин (БСА), лизоцим, казеин,  $\beta$ -лактоглобулин (БЛГ), яичный альбумин) обнаружено, что нормированный модуль упругости  $G' / (\sigma r)$  эмульсий коррелирует с дилатантным модулем упругости  $\varepsilon = d\sigma / d\ln A$  (где  $A$  – площадь поверхности капли) межфазных адсорбционных слоев, свойства которых определяют реологическое поведение эмульсий. Показано, что упругость межфазных слоев белков ( $G' \geq 10^4$  Па в линейной области при  $f = 1$  Гц), обусловленная поверхностной агрегацией макромолекул в межфазном слое, определяет высокие значения динамического модуля упругости белковых эмульсий (рис. 7).

Известны многочисленные работы, посвященные исследованию эмульсий, стабилизированных казеинами (казеинатами натрия), проявляющих упругие свойства (Dickinson, James, 1999; Srinivasan et al., 2001; Radford et al., 2004).

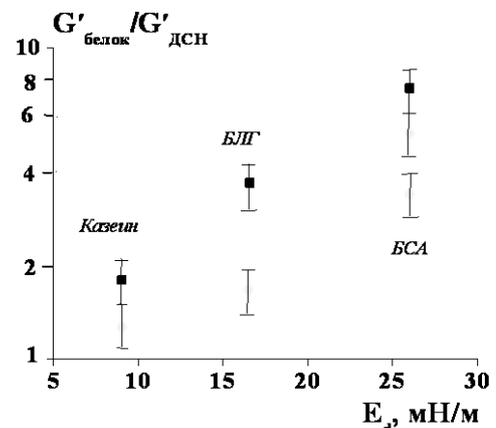


Рис. 7. Относительная упругость эмульсий масло/вода, стабилизированных различными белками, как функция дилатантного модуля упругости межфазных слоев белка.  $G'_{ДСН}$  – модуль упругости эмульсий, стабилизированных додецилсульфатом натрия. Концентрация эмульсий: 0.80 (кружки) и 0.90 (квадраты). Из (Dimitrova et al., 2004)

Показано, что в целом реологические свойства определяются характером образующихся адсорбционных слоев и склонностью к образованию структурных агрегатов в непрерывной фазе.

Особый практический интерес представляют высококонцентрированные эмульсии, содержащие одновременно белки и низкомолекулярные ПАВ различной природы. Введение в систему низкомолекулярных ПАВ приводит к изменению структурных и реологических свойств межфазных слоев белков (Измайлова и др., 1998; Miller, Liggieri, 2000), при этом многие ПАВ при концентрациях выше некоторого предела способны полностью вытеснить белки с межфазной поверхности в результате конкурентной адсорбции (Измайлова и др., 2000; Mackie, 2004). Это приводит к резкому уменьшению предела текучести, коэффициента вязкости и подавлению упругости эмульсионной системы.

Подобное изменение реологических свойств эмульсий экспериментально показано на примере смесей желатинаты с лецитином (Дякина и др., 2004), а также смесей бычьего сывороточного альбумина (БСА) с неионным ПАВ Твином-80 (Деркач и др., 2006; 2007; Derkach et al., 2007) и с катионными ПАВ (Derkach et al., 2012). Этот эффект иллюстрирует рис. 6. Как видно, кривые течения во всех случаях имеют вид, характерный для высококонцентрированных эмульсий – с наличием предела текучести и резко выраженной областью аномально вязкого течения. Кривые течения хорошо аппроксимируются в рамках реологических моделей Кэссона:

$$\tau^{1/2}(\dot{\gamma}) = (\tau_{YC})^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad (10)$$

и Хершеля-Балкли

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_{YHB} + K \dot{\gamma}^n, \quad (11)$$

где  $K$ ,  $\eta_p$  и  $n$  – эмпирические постоянные,  $\tau_{YC}$  и  $\tau_{YHB}$  значения предела текучести, входящие в определяющие уравнения (10) и (11) соответственно.

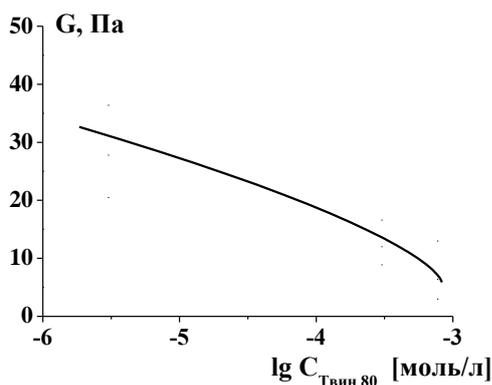


Рис. 8. Зависимость модуля упругости высококонцентрированной эмульсии, стабилизированной белком (БСА) при его частичном замещении неионным ПАВ. Из (Derkach et al., 2007)

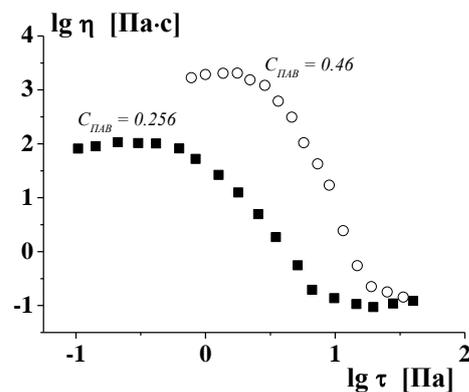


Рис. 9. Кривые течения водной дисперсионной среды, содержащей полисахарид (25 %) и ПАВ. Полисахарид представляет собой кислотный микробиологический (acidic microbial polysaccharide) продукт. Из (Manca et al., 2001), с разрешения Springer Science + Business Media

Наиболее интересно здесь – сильное влияние даже небольших количеств низкомолекулярного ПАВ: при добавлении ПАВ предел текучести, а также максимальная ньютоновская вязкость значительно уменьшаются и, более того, за пределами некоторой критической концентрации ПАВ система теряет устойчивость к коалесценции. Повышение относительного содержания ПАВ приводит к подавлению упругости системы в целом (рис. 8). В то же время именно присутствие высокомолекулярного компонента в стабилизирующем (межфазном) слое создает упругость эмульсии, обуславливающую ее стабильность. Необходимо отметить, что действие ионных и неионных ПАВ идентично при увеличении их концентрации в эмульсиях, содержащих белки (Derkach et al., 2012; Mackie et al., 2007).

Возможности модификации состава стабилизатора и, как следствие, свойств эмульсий чрезвычайно многообразны. Так, например, использование в качестве добавки к казеинам полисахаридов позволяет получать эмульсии с повышенной прочностью и упругостью, что достигается образованием межмолекулярных комплексов (Ganzevles et al., 2007).

Образование структуры, под которой могут пониматься любые отклонения от статистического распределения компонентов в системе, является довольно общим феноменом в физической химии эмульсий. Наиболее общим случаем в этом смысле оказывается формирование мицелл и мицеллярных

агрегатов, которое наблюдается при высокой концентрации ПАВ в системе. В простейшем случае увеличение концентрации ПАВ, особенно в смеси с высокомолекулярным соединением, приводит к росту вязкости системы и усилению ее неньютоновских свойств (например, рис. 9 (Manca et al., 2001)).

Увеличение вязкости эмульсий, вызванное высокой концентрацией стабилизатора в случаях низкомолекулярных коллоидных ПАВ, связано с иммобилизацией (потерей подвижности) непрерывной фазы в случае образования в ней мицелл при концентрации ПАВ выше ККМ (Reynolds et al., 2000).

При использовании высокомолекулярных ПАВ, например белков при концентрациях ниже порога гелеобразования, увеличение вязкости объясняется формированием структурированных межфазных слоев (Dimitrova, Leal-Calderón, 2004; 2001), а при концентрациях вблизи порога добавляется эффект структурообразования в объеме фазы.

Отдельную область составляют эмульсии, в которых в качестве стабилизатора используют высокодисперсные (твердые) частицы, которые характеризуются ограниченным избирательным смачиванием, вследствие чего способны находиться на межфазной границе (Binks, 2002; Dickinson, 2010). Во многом это связано с появлением достаточно дешевых и доступных ультрамикродисперсных сферических частиц кремнезема. Эмульсии, стабилизированные с помощью твердых частиц, получили специальное название "эмульсий Пикеринга" (Dickinson, 2010; Pickering, 1907; Aveyard et al., 2003). Необходимо отметить, что в области пищевых продуктов работ, посвященных исследованию реологических свойств эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, немного.

Примерами пищевых эмульсий Пикеринга являются гомогенизированное молоко (эмульсии масло/вода, стабилизированные мицеллами казеина), маргарины и жирные пастообразные продукты (эмульсии вода/масло, стабилизированные кристаллами триглицеридов). В последние годы большой интерес проявляется к исследованию пищевых эмульсий, стабилизированных такими частицами, а также кристаллами жиров, наночастицами белков и их смесями, в том числе с низкомолекулярными ПАВ.

Эффект действия твердого стабилизатора зависит от многих факторов, в том числе от размера и формы частиц, их концентрации, смачиваемости и взаимодействия между частицами на межфазной поверхности (Sacanna et al., 2007; He, Yu, 2007; Abend et al., 1998). Несомненно, определенную роль играет pH среды и концентрация электролита в воде (Aveyard et al., 2003). Особое значение имеет направленная модификация поверхности наночастиц – гидрофилизация или гидрофобизация, что может существенным образом менять характер взаимодействия частиц с жидкими фазами и реологические свойства эмульсий (Frith et al., 2008).

В пищевой индустрии в качестве эмульгаторов широко используют смеси частиц кремнезема с цвиттерионным ПАВ – лецитином (Eskandar et al., 2007) и гидрофильных наночастиц (размер частицы ~12 нм, размер агрегата частиц ~150 нм) кремнезема с неионными ПАВ при различных pH (Pichot et al., 2009).

Диспергированные кристаллы жиров (триглицеридов) являются неотъемлемой частью пастообразных эмульсионных продуктов (Dickinson, 2010). После кристаллизации из частично насыщенной масляной фазы кристаллы триглицеридов взаимодействуют, образуя агрегаты, что приводит к формированию трехмерной сетки, которая обеспечивает твердообразный характер пищевого продукта. При этом кристаллы триглицеридов адсорбируются на межфазной границе, увеличивая поверхностную вязкоупругость, особенно в случае флокулированных кристаллов. Вводимые в систему молекулы низкомолекулярных ПАВ способны изменять морфологию кристаллов, смачиваемость и силы взаимодействия между ними, приводя при определенных соотношениях к формированию гелеобразных межфазных структур с выраженным пределом текучести.

В этой связи перспективным способом создания эмульсий Пикеринга является совместное использование наночастиц (например, вспененного кремнезема) и неионных ПАВ, чем достигается синергический эффект (Binks, Desforges, 2007), как показано на рис. 10.

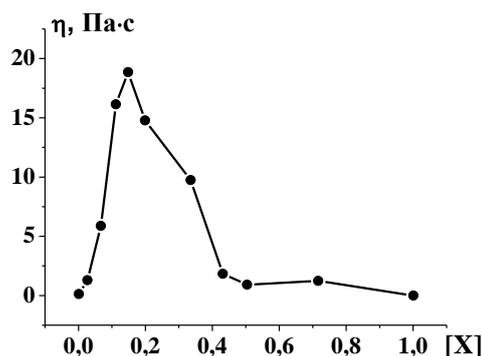


Рис. 10. Зависимость вязкости эмульсии с содержанием дисперсной фазы  $\varphi = 0.3$  от массовой доли неионного ПАВ (триглицерил триоктаноата) в смеси со вспененным кремнеземом (2 % вес.). Скорость сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$ . Из (Binks, Desforges, 2007), с разрешения American Chemical Society

Наиболее интенсивно исследуются эмульсии, стабилизированные коллоидными частицами – мицеллами казеина (McMahon, Oommen, 2008). Наночастицы построены из казеината натрия и солей кальция, в особых случаях нативная структура частиц может быть изменена в результате появления внутримолекулярных ферментативных "сшивок". При определенных условиях сывороточные белки могут самоорганизовываться, образуя различного рода коллоидные агрегаты, например фибриллы (Bolder et al., 2006) и нанотрубки (Graveland-Bikker, de Kruijff, 2006).

Наконец, одним из наиболее перспективных путей создания наноразмерных структур для стабилизации пищевых эмульсий является использование способности белков к комплексообразованию с ионными и неионными полисахаридами (гидроколлоидами) (Воронько и др., 2002; Turgeon et al., 2007; Dickinson, 2008; Schmitt et al., 2009).

#### 4. Заключение

Эмульсии представляют собой один из тех классов материалов, без которых невозможно представить современный ассортимент пищевых продуктов. Достаточно вспомнить, что эмульсиями являются молочные продукты, майонезы, маргарины, различные кремы, муссы, пасты и т.д. Новый современный уровень в создании эмульсий – использование наноконпонентов (наночастиц) в разработке новых пищевых продуктов функционального назначения.

В ряду показателей, характерных и важных для эмульсий, достойное место занимают реологические свойства, которые определяют не только технологические параметры процессов, связанных с получением и применением эмульсий, но и структурные характеристики, и трудноуловимые показатели "качества" пищевых эмульсий.

При исследовании эмульсий одна из основных задач – это предсказание свойств эмульсии, исходя из знания свойств составляющих ее компонент. Это достаточно сложно, когда рассматриваются высококонцентрированные ("сжатые") эмульсии. В этом случае общие термодинамические соображения, связанные с концепцией осмотического давления и возрастанием запасенной энергии вследствие увеличения поверхности капель, дают в первом приближении разумное объяснение наблюдаемых реологических свойств таких эмульсий. Однако это справедливо при двух существенных ограничениях. Во-первых, необходимо понимать, какие свойства компонент являются определяющими и какова структура эмульсии. Последнее особенно справедливо в отношении корректного учета роли межфазного слоя. Во-вторых, все вышесказанное относится к эмульсиям, образованным ньютоновскими жидкостями. В случае неньютоновских жидкостей картина существенно усложняется.

#### Литература

- Abend S., Bonnke N., Gutschner U., Lagaly G. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid Polym. Sci.*, v.276, p.730-737, 1998.
- van Aken G.A., Blijdenstein J.T.B., Hotrum N.E. Colloidal destabilization mechanisms in protein-stabilised emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, v.8, p.371-379, 2004.
- van Aken G.A., Zoet F.D., Diederens J. Composition of thin films between emulsion droplets stabilized by protein, as measured in highly concentrated emulsions. *Colloid Surfaces B*, v.26, N 3, p.269-279, 2002.
- Atkinson P.J., Dickinson E., Horne D.S., Richardson R.M. Neutron reflectivity of adsorbed  $\beta$ -casein and  $\beta$ -lactoglobulin at the air/water interface. *Chem. Soc. Faraday Trans. J.*, v.91, p.2847, 1995.
- Aveyard R., Bernard P., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilized solely by colloidal particles. *Adv. Coll. Interface Sci.*, v.100, p.503-546, 2003.
- Bengoechea C., Cordobés F., Guerrero A. Rheology and microstructure of gluten and soda-based o/w emulsions. *Rheol. Acta*, v.46, p.13-21, 2006.
- Binks B.P., Desforges A. Synergistic stabilization of emulsions by a mixture of surface-active nanoparticles and surfactant. *Langmuir*, v.23, p.1098-1106, 2007.
- Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, v.7, p.21-41, 2002.
- Bolder S.G., Hendrickx H., Sagis L.M.C., van der Linden E. Fibril assemblies in aqueous whey protein mixtures. *J. Agric. Food Chem.*, v.54, p.4229-4234, 2006.
- Bos M.A., van Vliet T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.91, p.437-471, 2001.
- Bressy L., Hébraud P., Schmitt V., Bibette J. Rheology of emulsions stabilized by solid interfaces. *Langmuir*, v.19, p.598-604, 2003.
- Derkach S.R., Kukushkina A.N., Levachov S.M., Matveenko V.N. The role of the cationic surfactants in concentrated emulsions stabilized with globular protein. *Progress in Colloid and Polymer Sci.*, 2012 (in press).

- Derkach S.R., Levachov S.M., Kukushkina A.N., Novosyolova N.V., Kharlov A.E., Matveenko V.N.** Rheological properties of concentrated emulsions stabilized by globular protein in the presence of nonionic surfactant. *Colloid and Surfaces. A.: Physicochem. Eng. Aspects*, v.298, p.225-234, 2007.
- Derkach S.R.** Rheology of emulsions. *Adv. Coll. Interface Sci.*, v.151, N 1-2, p.1-23, 2009.
- Derkach S.R.** Rheology on the way from dilute to concentrated emulsions. *Inter. Rev. Chem. Eng.*, v.2, p.465-472, 2010.
- Dickinson E.** Food emulsions and foams: Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, v.15, p.40-49, 2010.
- Dickinson E.** Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. *Soft Matter*, v.4, p.932-942, 2008.
- Dickinson E., James J.D.** Influence of competitive adsorption on flocculation and rheology of high-pressure-treated milk protein-stabilized emulsion. *J. Agric Food Chem.*, v.47, p.25-30, 1999.
- Dickinson E.** Protein at interfaces and in emulsions. Stability, rheology and interactions. *J Chem. Soc. Faraday Trans*, v.94 (12), p.1657-1669, 1998.
- Dimitrova T.D., Leal-Calderón F.** Bulk elasticity of protein-stabilized emulsions. *Langmuir*, v.17, p.3235-3244, 2001.
- Dimitrova T.D., Leal-Calderón F.** Rheological properties of highly concentrated protein-stabilized emulsions. *Adv. Coll. Interface Sci.*, v.108-109, p.49-61, 2004.
- Erni P., Fischer P., Herle V., Haug M., Windhab E.J.** Complex interfaces and role in protein-stabilized soft materials. *Chem Phys Chem*, v.9, p.1833-1837, 2008.
- Eskandar N.G., Simovic S., Prestidge C.A.** Synergistic effect of silica nanoparticles and charged surfactants in the formation and stability of submicron oil-in-water emulsions. *Phys Chem Chem Phys*, v.9, p.6426-6434, 2007.
- Fischer P., Windhab E.J.** Rheology of food materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.16, p.36-40, 2011.
- Food emulsifiers. Chemistry, technology, functional properties and application. Ed. by G. Cgaralambous, G. Doxastakis. Elsevier, p.93, 1989.
- Foudazi R., Masalova I., Malkin A.Ya.** The role of interdroplet interaction in the physics of highly concentrated emulsions. *Colloid J.*, v.72, p.74-92, 2010.
- Frith W.J., Pichot R., Kirkland M., Wolf B.** Formation, stability, and rheology of particle stabilized emulsions: Influence of multivalent cations. *Ind Eng Chem Res*, v.47, p.6434-6444, 2008.
- Ganzevles R.A., Kosters H., van Vliet T., Stuart M.A.C., de Jongh H.H.J.** Polysaccharide charge density regulating protein adsorption to air/water interfaces by protein/polysaccharide complex formation. *J. Phys. Chem. B*, v.111, p.12969-12976, 2007.
- Graveland-Bikker J.F., de Kruif C.G.** Unique milk protein based nanotubes: Food and nanotechnology meet. *Trends Food Sci Technol.*, v.17, p.196-203, 2006.
- Helgersson M.E., Wagner N.J., Vlassopoulos D.** Viscoelasticity and shear melting of colloidal star polymer glasses. *J. Rheol.*, v.51, p.297-316, 2007.
- Hemar Y., Hocquart R., Lequeux F.** Effect of interfacial rheology on foams viscoelasticity, an effective medium approach. *J. Phys. II France*, v.5, p.1567-1576, 1995.
- He Y., Yu X.** Preparation of silica nanoparticle-armed polyaniline microspheres in a Pickering emulsion. *Materials Lett.*, v.61, p.2071-2074, 2007.
- Interfacial rheology. Progress in colloid and interface science. Eds. R. Miller, L. Liggieri. Leiden-Boston, Brill, v.1, p.142-156, 2009.
- Izmailova V.N.** Structure formation and rheological properties of proteins and surface active polymers on interfacial adsorption layers. In: *Progress in surface and membrane science*. Eds. Cadenhead D., Danielli F.J., New York, San Francisco, London: Academic Press, v.13, p.143-205, 1979.
- Izmailova V.N., Yampol'skaya G.P.** Concentrated emulsions stabilized by macromolecules and the contributions of Hans Sonntag to this scientific field. *Colloid and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.142, N 1, p.125-134, 1998.
- Izmailova V.N., Yampol'skaya G.P., Levachov S.M., Derkach S.R., Tulovskaya Z.D., Voronko N.G.** Bulk and interfacial sol-gel transitions in systems containing gelatin. *Food Colloids. Fundamentals of Formation*. Eds. E. Dickinson, R. Miller, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, p.376-383, 2001.
- Izmailova V.N., Yampol'skaya G.P.** Rheological parameters of protein interfacial layers as a criterion of the transition from stable emulsion to microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.88, p.99-128, 2000.
- Kragel J., Derkach S.** Interfacial shear rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, v.15, N 4, p.246-255, 2010.
- Krägel J., Derkach S.R., Miller R.** Interfacial shear rheology of protein-surfactant layers. *Adv. Coll. Interface Sci.*, v.144, p.38-53, 2008.
- Lacasse M.-D., Grest G.S., Levine D., Mason T.G., Weitz D.A.** Model for the elasticity of compressed emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, v.76, p.3448-3451, 1996.

- Mackie A.R., Ridout M.J., Moates G., Husband F.A., Wilde P.J.** Effect of the interfacial layer composition on the properties of emulsion creams. *J. Agric. Food Chem.*, v.55, p.5611-5619, 2007.
- Mackie A.R.** Structure of adsorbed layers of mixtures of proteins and surfactants. *Current Opinion Colloid Interface Sci.*, v.9, p.357-361, 2004.
- Manca S., Lapasin R., Partal P., Gallegos C.** Influence of surfactant addition on the rheological properties of Welan matrices. *Rheol. Acta*, v.40, p.128-134, 2001.
- Masalova I., Taylor M., Kharatiyan E., Malkin A.** Rheopexy in highly concentrated emulsions. *J. Rheol.*, v.49, p.839-849, 2005.
- Mason T.G., Lacasse M.-D., Grest G.S., Levine D., Bibette J., Weitz D.A.** Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions. *Phys. Rev. E*, v.56, p.3150-3166, 1997.
- Mason T.G.** New fundamental concepts in emulsion rheology. *Current Opinion Coll. Interface. Sci.*, v.4, p.231-238, 1999.
- McClements D.J.** Biopolymers in food emulsions (chapter 4). In: *Modern Biopolymer Science "Bridging the divide between fundamental treatise and industrial application"*, p.129-166, 2009.
- McMahon D.J., Oommen B.S.** Supramolecular structure of the casein micelle. *J Dairy Sci.*, v.91, p.1709-1721, 2008.
- Miller R., Liggieri L.** Interfacial rheology – The response of two-dimensional layers on external perturbations. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, v.15, N 4, p.215-216, 2010.
- Mishchuk N.A., Sanfeld A., Steinchen A.** Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.112, p.129-157, 2004.
- Mougel J., Alvarez O., Baravian C., Caton F., Marchal P., Stébé M.J.** Aging of an unstable w/o gel emulsion with a nonionic surfactant. *Rheol. Acta*, v.45, p.555-560, 2006.
- Murray B.S.** Rheological properties of protein films. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, v.16, p.27-35, 2011.
- Pal R.** Effect of droplet size on the rheology of emulsions. *AIChE J.*, v.42, p.3181-3190, 1996.
- Pal R.** Rheology of simple and multiple emulsions. *Current Opinion in Colloid Interface Science*, v.16, p.41-60, 2011.
- Pichot R., Spyropoulos F., Norton I.T.** Mixed emulsifier stabilized emulsions: Investigation of the effect of monoolein and hydrophilic silica particle mixtures on the stability against coalescence. *J Colloid Interface Sci.*, v.329, p.284-291, 2009.
- Pickering S.U.** Emulsions. *J. Chem. Soc.*, v.91, p.2001-2021, 1907.
- Pons R., Solans C., Stébé M.-J., Erra P., Ravey J.C.** Stability and rheological properties of gel emulsions. *Prog. Coll. Polymer Sci.*, v.87, p.110-113, 1992.
- Pons R., Solans C., Tadros Th.F.** Rheological behavior of highly concentrated oil-in-water (o/w) emulsions. *Langmuir*, v.11, p.1966-1971, 1995.
- Princen H.M., Kiss A.D.** Rheology of foams and highly concentrated emulsions. *J. Coll. Interface Sci.*, v.112, p.427-437, 1986.
- Princen H.M.** Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. Theoretical consideration. *Langmuir*, v.2, p.519-524, 1986.
- Princen H.M.** The structure, mechanics, and rheology of concentrated emulsions and fluid foams. In: *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. Ed. Sjöblom J. New York, Dekker, p.243-278, 2001.
- Radford S.J., Dickinson E., Golding M.** Stability and rheology of emulsions containing sodium caseinate: Combined effects of ionic calcium and alcohol. *J. Coll. Interface Sci.*, v.274, p.673-686, 2004.
- Ravera F., Loglio G., Kovalchuk V.I.** Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, v.15, N 4, p.217-228, 2010.
- Rey A.D.** A rheological theory for liquid crystal thin films. *Rheol Acta*, v.40, p.507-515, 2001.
- Reynolds P.A., Gilbert E.P., White J.W.** High internal phase water-in-oil emulsion studied by small-angle neutron scattering. *J. Phys. Chem. B*, v.104, p.7012-7022, 2000.
- Sacanna S., Kegel W.K., Philipse A.P.** Thermodynamically stable Pickering emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, v.98, p.158-301, 2007.
- Schmitt C., Aberkane L., Sanchez C.** Protein-polysaccharide complexes and coacervates. In: *Handbook of hydrocolloids*. Eds: Phillips G.O., Williams P.A., 2<sup>nd</sup>, Cambridge, UK: Woodheadp, p.420-476, 2009.
- Sherman P.** Studies in water-in-oil emulsions. IV. The influence of the emulsifying agent on the viscosity of water-in-oil emulsions of high water content. *J Colloid Sci.*, v.10, p.63-70, 1955.
- Srinivasan M., Singh H., Munro P.A.** Creaming stability of oil-in-water emulsions with sodium and calcium caseinates. *J. Food Sci.*, v.66, p.441-446, 2001.
- Tadros Th.F.** Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloid Surfaces A*, v.91, p.9139-9155, 1994.
- Turgeon S.L., Schmitt C., Sanchez C.** Protein-polysaccharide complexes and conjugates. *Curr Opin Colloid Interface Sci.*, v.12, p.166-178, 2007.

- Yarranton H.W., Urrutaia P., Cztukowski L.M.** Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence: II Emulsion coalescence. *J. Coll. Interface Sci.*, v.310, p.253-259, 2007.
- Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Измайлова В.Н.** Реологические свойства гелей желатины с альгинатом натрия. *Журнал прикладной химии*, т.75, № 5, с.808-812, 2002.
- Деркач С.Р., Кукушкина А.Н., Дякина Т.А.** Влияние природы ПАВ на реологию концентрированных эмульсий. *Материалы III Междунар. конф. по коллоид. химии и физико-химич. механике, Москва, Россия (24-28 июня, 2008 г.)*, с.42, 2008.
- Деркач С.Р., Левачев С.М., Кукушкина А.Н., Новоселова Н.В., Харлов А.Е., Матвеев В.Н.** Вязкоупругость концентрированных эмульсий стабилизированных бычьим альбумином в присутствии неионного поверхностно-активного вещества. *Коллоидный журнал*, т.69, с.152-158, 2007.
- Деркач С.Р., Левачев С.М., Кукушкина А.Н., Новоселова Н.В., Харлов А.Е., Матвеев В.Н.** Неньютоновское поведение концентрированных эмульсий, стабилизированных глобулярным белком в присутствии неионного ПАВ. *Коллоидный журнал*, т.68, с.769-776, 2006.
- Деркач С.Р., Krägel J., Miller R.** Методы измерения свойств поверхностных слоев (Экспериментальные методы 2D реологии). *Коллоидный журнал*, т.71, с.1-18, 2009.
- Дякина Т.А., Деркач С.Р., Левачев С.М.** Концентрированные эмульсии на основе смесей желатины с лецитином: реологические свойства. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, т.45, № 1, с.58-63, 2004.
- Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Левачев С.М., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д., Тарасевич В.Н.** Свойства межфазных слоев в многокомпонентных системах, содержащих желатин. *Коллоидный журнал*, т.62, с.725-748, 2000.
- Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д.** Поверхностные явления в белковых системах. *М., Химия*, с.120-210, 1988.
- Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д.** Развитие представлений о роли структурно-механического барьера по Ребиндеру в устойчивости дисперсий, стабилизированных белками. *Коллоидный журнал*, т.60, № 5, с.598-612, 1998.
- Масалова И., Малкин А.Я.** Высококонцентрированные эмульсии. Особенности реологических свойств и течения – роль концентрации и размера капель. *Коллоидный журнал*, т.69, с.206-219, 2007.
- Поверхностно-активные вещества и моющие средства. *Справочник под ред. А.А. Абрамзона. М., Изд-во "ТОО НТР Гиперокс"*, с.216-232, 1993.