



МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

ЭМУЛЬСИИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, РАЗРУШЕНИЕ

Методические указания
к лабораторной работе № 13

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета ХТФ

УДК 543.18.076.5

Эмульсии: получение, свойства, разрушение: Метод. указ. к лаб. работам /Самар. гос.техн. ун-т; Сост. *Л.В. Кольцов, М.А. Лосева*. Самара, 2017. 18 с. Илл.

В работе описаны свойства, а также способы получения и разрушения эмульсий.

Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих курс в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02 и специалитета по направлениям 04.05.01, 18.05.01.

УДК 543.18.076.5

Составители: канд. хим. наук М.А. Лосева, канд. хим. наук Л.В. Кольцов
Рецензент: канд. тех.наук А.Г. Назмутдинов

© Л.В. Кольцов, М.А. Лосева,
составление 2017
© Самарский государственный
технический университет, 2017

Цель работы – получение эмульсий и изучение их устойчивости.

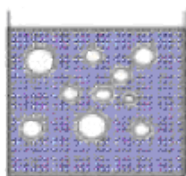
Эмульсия – микрогетерогенная система, состоящая из взаимно нерастворимых жидкостей, распределенных одна в другой в виде капель.

Классификация эмульсий

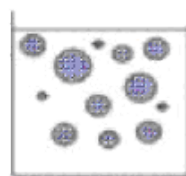
Эмульсии классифицируются следующим образом:

1) по концентрации дисперсной фазы: разбавленные ($C_d \leq 0,1\%$ об); концентрированные ($0,1 \leq C_d \leq 74\%$ об); высококонцентрированные ($C_d > 74\%$ об).

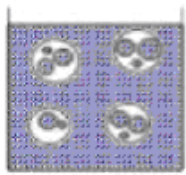
2) по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (прямые) – М/В¹; эмульсии II рода – В/М. В эмульсиях I рода капли неполярной жидкости (масла) распределены в полярной среде (воде). В эмульсиях II рода дисперсионная среда неполярна.



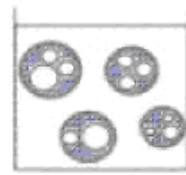
«Масло в воде»



«Вода в масле»



«Вода/масло
в воде»



«Масло/вода
в масле»

Рис. 1. Различные виды эмульсий

Методы получения эмульсий

Система из двух несмешивающихся жидкостей будет находиться в термодинамически устойчивом состоянии, если она будет состоять

¹ Любую полярную жидкость принято обозначать буквой «В» - «вода», а неполярную – буквой «М» - «масло».

из двух сплошных слоев: верхнего (более легкая жидкость) и нижнего (более тяжелая жидкость). Как только один из сплошных слоев начинают дробить на капли, чтобы получить эмульсию, возрастает межфазная поверхность, а \Rightarrow свободная поверхностная энергия и система станет термодинамически неустойчивой. Чем больше энергии затрачено на образование эмульсии, тем более неустойчивой она будет. Чтобы придать эмульсии *относительную* устойчивость, используют специальные вещества – стабилизаторы, именуемые *эмульгаторами*. Практически все эмульсии, за исключением самопроизвольно образующихся, получают только в присутствии эмульгаторов. Таким образом, эмульсии – как минимум трехкомпонентные системы, состоящие из полярной жидкости, неполярной жидкости и эмульгатора. Одна из жидкостей – в виде капель.

Капли требуемых размеров (дисперсная фаза) могут быть получены двумя методами: конденсационным (выращиванием из малых центров каплеобразования) и диспергационным: (дроблением крупных капель) – наиболее распространенная практика.

Конденсационные методы

1. Конденсация из паров. Пар одной жидкости (будущая дисперсная фаза) инжектируется под поверхность другой жидкости (будущая дисперсионная среда). Пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером ~ 1 мкм. Капли стабилизируются в жидкости, содержащей соответствующий эмульгатор.

На размер образующихся капель влияют давление инжектируемого пара (p_n), диаметр впускного сопла (d), эмульгатор. Так, можно получать капли с размерами до 20 мкм.

2. Замена растворителя. Вещество (дисперсная фаза в будущей эмульсии) растворяют в «хорошем» растворителе с образованием истинного раствора. Если в полученный раствор ввести другой растворитель, который существенно «портит» первый, то растворенное вещество будет объединяться в капли, образуя эмульсию.

Диспергационные методы

Эти методы основанные на дроблении грубодисперсной системы, представляющей собой два несмешивающихся жидких слоя.

1. Механическое диспергирование

Механическая работа, затрачиваемая для диспергирования, сводится к встряхиванию, смешению, гомогенизации, выдавливанию сплошных жидкостей, одна из которых содержит эмульгатор.

Метод прерывистого встряхивания (d капель - $50 \div 100$ мкм). Образование эмульсии демонстрируют, энергично встряхивая пробирку с двумя жидкостями.

Применение смесителей. Промышленность выпускает смесители различных конструкций: с мешалками пропеллерного и турбинного типов, коллоидные мельницы, гомогенизаторы.

Гомогенизаторы - это устройства, в которых диспергирование жидкости достигается пропусканием её через малые отверстия под высоким давлением. Эти устройства широко применяются для гомогенизации молока, в ходе которой средний диаметр капель молока понижается до 0,2 мкм, и такое молоко не отстаивается.

2. Эмульгирование ультразвуком

Образование эмульсий при интенсивном ультразвуковом воздействии впервые наблюдали Вуд и Лукис (1927), которые работали с кварцевым генератором большой мощности и частотой 200 кГц. Ультразвуковая область частот лежит выше предела слышимости человека (более 15 кГц) и распространяется вплоть до 10^9 Гц. Для эмульгирования должен применяться ультразвук бóльшей мощности, наиболее эффективной является область частот 20-50 кГц.

3. Эмульгирование электрическими методами

В 1958 г. Наваб и Мазон получили практически монодисперсную эмульсию в результате электрического диспергирования.

Идея метода: жидкость, которая должна быть диспергирована, помещалась в сосуд, заканчивающийся капиллярной воронкой. Последняя соединялась с положительным полюсом источника высокого напряжения. Сосуд был вставлен в большую круглодонную колбу, на дно которой был уложен заземленный металлический электрод. В колбу была налита жидкость, которая служила бы в эмульсии дисперсионной средой. Образующиеся при истечении из капилляра мелкие капли, попадая в жидкость, образовали эмульсии. Изменяя величину приложенного напряжения и регулируя зазор между капилляром и жидкостью, получали эмульсии с определёнными размерами частиц, обычно в интервале 1-10 мкм.

Для улучшения свойств эмульсий жидкость в колбе можно перемешивать и вводить эмульгатор. Таким путём получали устойчивые эмульсии типов М/В и В/М с концентрацией до 30%.

Электрические методы диспергирования в настоящее время находятся в стадии развития и совершенствования. Они имеют ряд очевидных преимуществ, из которых главное - высокая монодисперсность получаемых эмульсий. Эти методы позволяют получать эмульсии обоих типов с меньшей концентрацией эмульгатора, чем с помощью других методов. Однако электрические методы имеют и недостатки. Так, если жидкости обладают заметной вязкостью, то эмульгирование затруднено или вообще невозможно.

Самопроизвольное эмульгирование

Самопроизвольное эмульгирование – то, которое происходит без затрат энергии извне, например, в двухкомпонентной гетерогенной (без эмульгатора) системе при температуре, близкой к критической температуре взаиморастворения жидкостей.

При этой температуре поверхностное натяжение становится крайне малым, менее $1 \cdot 10^{-4}$ Дж/м² – в этих условиях самопроизвольно образуются эмульсии. Она является термодинамически устойчивой, так как избыток свободной поверхностной энергии, возникающий при образовании капель, компенсируется энтропийным фактором – стремлением вещества к равномерному распределению в объеме системы. Каждая фаза этой эмульсии является насыщенным раствором одной жидкости в другой.

В этой возможности самопроизвольного образования термодинамически устойчивых равновесных систем при условии очень низких значений поверхностного натяжения заключается одна из характерных особенностей эмульсий, отсутствующая у всех других дисперсных систем.

По Ребиндеру, критическое значение σ_{min} , необходимое для образования любой самопроизвольной эмульсии, включая критические эмульсии, определяется выражением

$$\sigma_{min} < \frac{30kT}{r^2},$$

где k – постоянная Больцмана.

При $r \sim 10^{-6}$ см и $T = 298$ К величина σ_{min} должна быть меньше $0,1$ эрг/см².

Эмульсии, которые образуются самопроизвольно и, следовательно, являются термодинамически устойчивыми, иногда называют *лиофильными* эмульсиями.

Характеристики эмульсий

Для оценки свойств эмульсий существует несколько характеристик, основными из которых являются:

- дисперсность эмульсии;
- устойчивость во времени;
- концентрация дисперсной фазы.

Дисперсность эмульсии определяется размерами частиц дисперсной фазы. Если эмульсии полидисперсна, то для её характеристики указывают распределение частиц по размерам, чаще всего в виде гистограммы.

Содержание дисперсной фазы выражается через объемную концентрацию:

$$V_{об} = \frac{V_{д.ф.}}{V_{д.с.}} \cdot 100 = \frac{V_{д.ф.}}{V_{д.ф.} + V_p} \cdot 100,$$

где $V_{д.ф.}$, V_p , $V_{д.с.}$ – объем дисперсной фазы, дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной системы.

Устойчивость во времени обычно характеризуется одной из двух величин - скоростью расслоения эмульсии и временем жизни отдельных капель в контакте с другими.

Скорость расслоения эмульсии рассчитывают, измеряя высоту (объём) отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии.

Время жизни отдельных капель определяют путём микроскопических наблюдений за каплей, помещённой на межфазную границу. Например, капля масла подводится к границе раздела со стороны воды и измеряется время, через которое она сольётся с фазой масла.

Концентрация дисперсной фазы:

а) **свойства разбавленных эмульсий ($C_d < 0,1\%$ об).** Такие эмульсии, как правило, тонкодисперсны и близки по свойствам к лиофобным зольям. В таких эмульсиях из-за малых размеров капель

наблюдаются броуновское движение, диффузия, рассеяние света и так далее. Эти эмульсии являются *седиментационно устойчивыми*. Их агрегативная устойчивость так же, как в лиофобных золях, определяется наличием двойных электрических слоев (ДЭС). Коагуляция под действием электролитов подчиняется правилу Шульце-Гарди. К разбавленным эмульсиям приложима теория устойчивости лиофобных зольей. Известный пример разбавленной эмульсии – конденсат отработанного пара в паровой машине, в ней диспергированы мельчайшие капельки машинного масла, сырая нефть, в которой капельки воды образуют эмульсию II рода;

б) **свойства высококонцентрированных эмульсий.** Для таких систем вопросы, связанные с движением частиц (диффузия, седиментация), отпадают, и эмульсии по своим свойствам сходны со структурированными коллоидными системами – *гелями*. Когда концентрация капель приближается к 100%, дисперсионная среда принимает вид очень тонких прослоек жидкости – *эмульсионных плёнок*. Такие эмульсии по своей структуре аналогичны пенам, их свойства определяются, в первую очередь, свойствами эмульсионных плёнок, стабилизированных эмульгаторами;

в) **свойства концентрированных эмульсий.** В таких эмульсиях капли достаточно крупные и видны в оптический микроскоп. Концентрированные эмульсии *седиментационно неустойчивы*. Вследствие высокой концентрации капли находятся в постоянном контакте и легко наступает *коалесценция*. Устойчивость таких эмульсий полностью зависит от *эмульгатора*.

Агрегативная устойчивость эмульсий

Агрегативная устойчивость эмульсий – это способность сохранять во времени неизменными размеры капель дисперсной фазы, т.е. противостоять коалесценции. Существует несколько факторов агрегативной устойчивости:

- **электростатический** фактор - вокруг капелек эмульсии образуется ДЭС и вследствие этого возникает энергетический барьер, препятствующий сближению частиц до расстояний, на которых силы молекулярного притяжения преобладают над силами электростатического отталкивания.

- **адсорбционно-сольватный** фактор - эмульгаторы, адсорбируясь на поверхности капли, уменьшают поверхностное

натяжение на границе «капля-среда» и делают систему более устойчивой. Но если в качестве эмульгаторов используются коллоидные ПАВ и ВМС, то создается адсорбционно-соляватная оболочка, являющаяся структурированной, и положительное расклинивающее давление.

- **структурно-механический** фактор - на поверхности капель образуется слой молекул эмульгатора, обладающий повышенной вязкостью и упругостью и препятствующий слиянию капель. Этот фактор играет главную роль, если эмульгатором являются ВМС и неионогенные ПАВ.

Типы эмульгаторов

1. Неорганические электролиты.

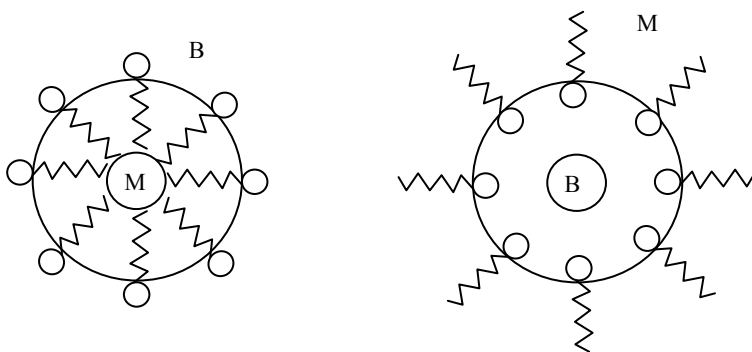
Они являются наименее эффективными эмульгаторами. Так, при добавлении тиоцианата калия KNCS к смеси «вода-масло» в небольшой концентрации можно получить временную разбавленную среду I рода. Ее относительная устойчивость может быть объяснена возникновением ДЭС на водной стороне межфазной поверхности, который образуется вследствие избирательной адсорбции SCN^- . Эти ионы создают малый отрицательный потенциал на межфазной поверхности и плотность поверхностного заряда мала. Поэтому силы отталкивания между ДЭС капель также невелики. Этот тип стабилизации слишком слаб для получения эмульсии нужной концентрации и с достаточным временем жизни.

2. Коллоидные поверхностно-активные вещества.

Коллоидные поверхностно-активные вещества – дифильные молекулы, содержащие в своем углеводородном радикале не менее 8-10 атомов углерода. Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными («липос» - жир) свойствами неполярной группы (углеводородного радикала) определяется *гидрофильно-липофильным балансом – числом ГЛБ*. Стабилизация эмульсий ионогенными коллоидными ПАВ связана с адсорбцией и определенной ориентацией молекул ПАВ на поверхности капель. В соответствии с *правилом уравнивания полярностей Ребиндера*²

² Вещество С будет адсорбироваться на поверхности раздела фаз А и В, если оно будет в поверхностном слое уравнивать разность полярностей этих фаз.

полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы – к неполярной фазе (рис. 1). Чтобы ПАВ могло защитить каплю от слияния с другой, оно должно создавать защитную оболочку *снаружи* капли. Поэтому оно должно лучше (но не полностью) растворяться в жидкости, которая является дисперсионной средой, чем в жидкости, из которой состоит капля. Растворимость ПАВ характеризуется числом ГЛБ. Чем оно больше, тем сильнее баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств, тем лучше данное вещество растворяется в воде.



Р и с. 1. Адсорбция молекул ПАВ в прямых М/В (а) и обратных В/М (б) эмульсиях

ГЛБ является эмпирической безразмерной величиной:

$$\text{ГЛБ} = \frac{b + \psi\nu}{a},$$

где b - безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ;
 ψ - свободная энергия взаимодействия в расчете на одну $-\text{CH}_2-$ группу;
 ν - число групп $-\text{CH}_2$ - в углеводородном радикале (групповое число);
 a - сродство полярной группы молекулы ПАВ к воде. Величина $(b + \psi\nu)$ характеризует сродство (свободную энергию

Иначе: адсорбция пойдет, если полярность вещества С, характеризуемая диэлектрической проницаемостью ϵ_C , лежит между полярностями веществ А и В, т.е. соблюдается условие: $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$ или $\epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$.

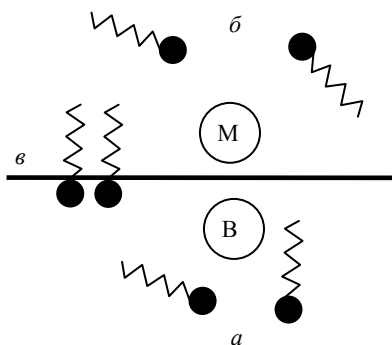
взаимодействия) неполярных групп молекул ПАВ к углеводородной жидкости.

Число ГЛБ есть отношение работы адсорбции молекул ПАВ на границе М-В из фазы «масло» (числитель формулы) к работе адсорбции из «водной» фазы (знаменатель формулы). По значению ГЛБ определяют групповое число (число групп $-\text{CH}_2-$) в углеводородном радикале молекулы ПАВ, обуславливающее адсорбцию ПАВ на границе М-В.

ПАВ с числом ГЛБ от 8 до 13 лучше растворимы в воде, чем в масле, и образуют эмульсии I рода. ПАВ с числом ГЛБ от 3 до 6 образуют эмульсии II рода.

Наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий I рода являются натриевые соли жирных кислот (мыла) с числом углеродных атомов 8-10 и выше, а также алкилсульфаты, алкилсульфонаты и т.д. В ряду жирных кислот лучшие эмульгаторы – лауриновая ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{COOH}$) и миристидиновая ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$) кислоты, дающие, согласно правилу Траубе³, наибольшее понижение поверхностного натяжения по сравнению с предшествующими членами гомологического ряда.

Ионогенные ПАВ образуют двойной электрический слой (рис. 2). Существенно, что для предотвращения прямого контакта и коалесценции капель нет необходимости в образовании сплошного защитного слоя, достаточно, если этот слой занимает 40-60% поверхности капли.



Р и с. 2. Положение молекул ПАВ в зависимости от сочетания гидрофильных и лиофильных свойств: а – гидрофильное взаимодействие; б – лиофильное взаимодействие; в – образование адсорбционного слоя

³ Эмпирическое правило Дюкло-Траубе: при удлинении углеводородного радикала на одно звено (группу $-\text{CH}_2$) поверхностная активность увеличивается примерно в 3 – 3,5 раза в водных растворах, в органических – наоборот.

Вертикальная ориентация неионогенных ПАВ на поверхности раздела приводит к образованию слоя полярных групп – центров гидратации, создается защитный гидратный слой.

Стабилизация обратных эмульсий (В/М) с помощью ПАВ не ограничивается факторами, обуславливающими уменьшение поверхностного натяжения. ПАВ, особенно с длинными радикалами, на поверхности капель воды могут образовывать пленки значительной вязкости (реализуется структурно-механический фактор устойчивости), а также обеспечивать энтропийное отталкивание благодаря участию радикалов в тепловом движении.

Эмульгаторы в кулинарии – естественные природные продукты, содержащие ПАВ: горчица, молотый перец, желтки яиц и т.д. В *пищевой промышленности* в качестве эмульгаторов используют синтетические ПАВ: олеаты, пропиловый спирт, моноглицериды жирных кислот, сахароглицериды.

3. Высокомолекулярные вещества.

Еще большая стабильность эмульсий достигается при использовании ВМС: протеинов, каучука, смолы, резины, крахмала и других полисахаридов, а также синтетических полимеров (поливинилового спирта). В отличие от мыл длинные цепные молекулы этих веществ с равномерным распределением полярных групп располагаются горизонтально в плоскости раздела «капля - среда», где они легко переплетаются между собой с образованием двумерных структур. Адсорбция высокомолекулярных соединений является медленной и практически необратимой. Некоторые протеины, адсорбируясь, становятся нерастворимыми в воде. Если такие слои сжимать, происходит их разрушение с образованием микроскопических осадков, которые остаются на межфазной поверхности в виде прочной эластичной оболочки. Капля, находясь в такой «капсуле», неограниченно устойчива против коалесценции.

Таким образом, при использовании в качестве эмульгаторов ВМС на поверхности капли создается структурированная прочная пленка (реализация структурно-механического фактора устойчивости). В случае высококонцентрированных эмульсий, в которых капли имеют форму многогранников, а среда находится в виде тонких прослоек между ними, эти прослойки одновременно являются структурированными защитными оболочками, они придают всей системе ярко выраженные *твердообразные* свойства.

Многие ВМС содержат ионогенные группы и в растворах распадаются с образованием полиионов. Полиэлектролиты могут одновременно содержать как кислотную, так и основную группы (белки, содержащие $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$). В этом случае к структурно-механическому фактору устойчивости добавляется электростатический.

В пищевой промышленности используются белки молочной сыворотки, казеинат натрия, соевый белковый изолят и т.д.

В кулинарии используется желатин - полидисперсный белок (смесь полимергомологов различной молекулярной массы).

4. Тонкоизмельченные нерастворимые порошки.

Этот тип стабилизаторов характерен только для эмульсий. Некоторые высокодисперсные порошки стабилизируют эмульсии против коалесценции. Основные требования к порошкам:

- размер частиц должен быть очень маленьким по сравнению с размером капель;
- частицы должны иметь определенный угол смачивания в системе «масло-вода-твердое вещество».

Действие порошка преимущественно заключается в предотвращении утончения жидкой прослойки между каплями. Гладкие сферические частицы порошка непригодны; хорошие результаты получаются с пластинчатыми по форме частицами порошками, такими, как бентонитовая глина.

Твердые порошкообразные вещества (гипс, графит и др.) способны скапливаться на границе раздела капель и среды благодаря *избирательной смачиваемости* твердых тел. Так, частицы гипса в эмульсии М/В благодаря своей гидрофильности почти полностью входят в воду и лишь частично - в каплю масла, вследствие чего они окружают каплю масла сплошным слоем и препятствуют ее слипанию с другими каплями. Однако избирательное смачивание не должно быть полным, так как в этом случае частицы стабилизатора оказались бы целиком в водной фазе и капли масла оказались бы незащищенными, т.е. условием стабилизации эмульсий гидрофильными частицами должно быть неполное избирательное смачивание. Таким образом, механизм действия порошков аналогичен механизму действия ПАВ.

Определение типа эмульсии

В процессе получения эмульсии (особенно диспергационными методами) неизбежно образуются капли как одной, так и другой жидкости. Однако во времени капли одной жидкости сохраняются и постепенно накапливаются, капли другой практически мгновенно коалесцируют. При накоплении капель масла образуется прямая эмульсия (М/В), если воды – обратная эмульсия (В/М). Следуя *правилу Банкрофта, та жидкость, которая лучше растворяет эмульгатор или лучше его смачивает (если это порошок), является дисперсионной средой*, или, *гидрофильные эмульгаторы, лучше растворимые в воде, чем в углеводородах, способствуют образованию эмульсии типа М/В, а гидрофобные (олеофильные) эмульгаторы, лучше растворимые в углеводородах, - эмульсий типа В/М.*

Так как эмульсия часто многокомпонентна, существуют экспериментальные способы определения типа эмульсии.

1. *Метод разбавления.* В пробирку с водой вводят каплю эмульсии, которая при осторожном встряхивании равномерно распределяется в объеме воды, если это эмульсия типа М/В. Если же эмульсия обратная (В/М), то капля не диспергируется. Эту пробу лучше производить на разбавленных эмульсиях.

2. *Метод смачивания гидрофобной поверхности.* При нанесении капли эмульсии на парафиновую пластинку капля растекается, если дисперсионной средой является масло (эмульсия В/М).

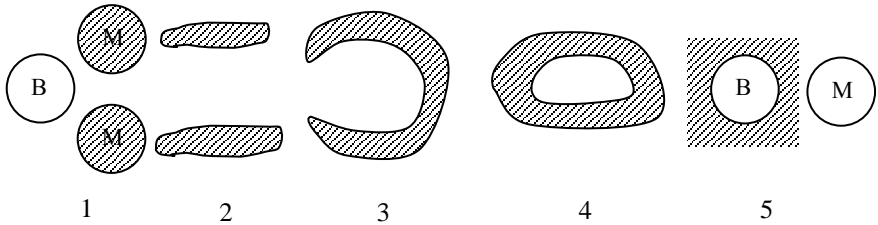
3. *Определение непрерывной фазы.* Каплю эмульсии помещают на предметное стекло рядом с несколькими кристаллами растворимого в воде красителя. Приводят в соприкосновение каплю и краситель. Если непрерывная среда (вода) окрашивается, то эмульсия типа М/В. В противном случае опыт повторяют с жирорастворимым красителем, доказывая, что это эмульсия типа В/М.

4. *Измерение электропроводности.* В эмульсию помещают два электрода, соединенные с источником переменного тока и неоновой лампой. Если эмульсия типа М/В – лампа загорится, так как водная непрерывная среда обладает намного большей электропроводностью, чем масляная.

Обращение фаз эмульсий

Специфическим свойством большинства эмульсий является *обращение фаз* – изменение типа эмульсий. На обращение фаз влияют:

- объемная концентрация компонентов;
- природа эмульгатора;
- концентрация эмульгатора;
- температура;
- динамика процесса эмульгирования.



Р и с. 3. Обращение эмульсии М/В в эмульсию В/М: 1 – 5 – стадии процесса

В процессе обращения фаз вначале образуются оба типа эмульсии, но затем преобладает одна, более устойчивая система.

На рис. 3 показан переход прямой эмульсии М/В в обратную В/М. Капли дисперсной фазы 1 растягиваются и превращаются в пленки или нити 2. Пленки 3 охватывают дисперсионную среду исходной эмульсии. Когда этот охват завершится (4), то первоначальная дисперсионная среда превращается в дисперсную фазу 5 обратной эмульсии.

Способы разрушения эмульсий

Проблема деэмульгирования в промышленности не менее важна, чем проблема получения эмульсии. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов: производства масла и сливок из молока, каучуков из латексов, обезвоживание сырой нефти, очистка сточных вод и другие процессы.

Разрушение эмульсий достигается двумя путями: *седиментацией* и *коалесценцией*.

1. Седиментация. По экспериментальным данным на реальных объектах (например отделение сливок от молока), не происходит полного разрушения эмульсии, а образуются две эмульсии, одна из которых богаче дисперсной фазой. Капля радиусом r и плотностью ρ

будет всплывать в более тяжелой жидкости с плотностью ρ_0 и вязкостью η со скоростью $U_{\text{сед}}$ по уравнению Стокса:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2gr^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}.$$

При $\rho > \rho_0$ капля опустится на дно под действием силы тяжести. Таким образом, осаждение капель в эмульсии – следствие образования больших капель и большого различия в плотностях жидкостей. Для ускорения процесса применяют центрифугирование.

2. **Коалесценция.** *Коалесценция* – полное разрушение эмульсии с выделением компонентов в чистом виде. Процесс происходит в две стадии:

1) *флокуляция*. Капли дисперсной фазы образуют агрегаты, легко распадающиеся при слабом перемешивании;

2) собственно *коалесценция*. Капли в агрегате сливаются в одну большую каплю. Процесс необратим, так как для разрушения больших капель на малые и воссоздания эмульсии требуется сильное перемешивание.

Техника разрушения эмульсий

В промышленности эмульсии разрушают:

- химическими методами;
- термическими методами;
- осаждением под действием силы тяжести или центробежных сил;
- электрическими методами.

Используют и несколько методов одновременно.

Химические методы разрушения:

а) *«растворение» защитных пленок*. Действие методов заключается в удалении барьеров, препятствующих коалесценции. Химические вещества – деэмульгаторы – нейтрализуют действие защитного слоя (например, растворяют защитные пленки). Прямые эмульсии, стабилизированные эмульгаторами, можно разрушить добавлением электролитов с поливалентными ионами, которые не только сжимают ДЭС, но и переводят эмульгатор в малорастворимую в воде форму.

б) *обращение эмульсий*. Эмульгатор можно нейтрализовать другим эмульгатором, способствующим образованию эмульсии обратного типа. Можно добавить вещество более поверхностно-активное, чем эмульгатор, само по себе не образующее прочных плёнок. Так, спирты (пентиловый, амиловый и т.д.) вытесняют эмульгаторы, растворяют их пленки и способствуют коалесценции.

Для каждой эмульсии выбирают деэмульгатор, оказывающий оптимальное действие.

Термические методы разрушения:

а) *повышение температуры*. Многие эмульсии можно разделить на составляющие их компоненты нагреванием до высокой температуры с последующим отстаиванием. Предполагается, что нагревание ускоряет химические реакции, могущие протекать в эмульсиях, изменяет природу поверхностного слоя, уменьшает вязкость. Таким образом, создаются условия, благоприятные для распада эмульсии.

б) *понижение температуры*. В процессе *замораживания* зарождаются кристаллы льда, которые растут, захватывая воду. Масляные капли (эмульсия I рода) сжимаются. Кроме того, может кристаллизоваться в отдельных участках эмульсии любая растворенная соль. При этом разрываются оболочки, которые предотвращают коалесценцию. Замораживанию противостоят только эмульсии, в которых капли окружены жесткой оболочкой (например молочные сливки), но и они являются неустойчивыми при длительном хранении в условиях низкой температуры.

Осаждение под действием силы тяжести или центробежных сил

а) *отстаивание*. Грубые эмульсии, содержащие капли больших размеров (например нефтяные) выдерживают в *отстойнике*. Но при этом капли мелких размеров остаются во взвешенном состоянии. Время отстаивания – около 1 часа.

б) *использование центрифуг* является более эффективным. В них более тяжелая жидкость выталкивается к периферии и отводится, а более легкая жидкость собирается вблизи центра. Продолжительность операции – несколько минут.

Электрические методы разрушения

Эти методы применяют в двух случаях:

- когда капли заряжены;
- когда они электронейтральны, но приобретают дополнительный дипольный момент, индуцируемый в постоянном или переменном электрическом поле. Происходит коалесценция диполей. Разрушение эмульсий электрическими методами осуществляется специальными аппаратами.

Получение эмульсии М/В и определение ее стабильности

Порядок выполнения работы

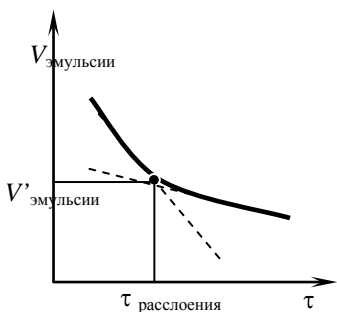
Приборы и реактивы:

1. Стаканы емкостью 50 мл.
2. Пробирки.
3. Мерный цилиндр.
4. Растительное масло.
5. Раствор ПАВ.
6. Красители – метиленовый синий, судан I.

Приготовить растворы ПАВ объемом 20 мл путем разбавления исходного раствора согласно данным таблицы.

Таблица 1

Номер колбы	1	2	3	4
Объем раствора ПАВ, мл	5	10	15	20
Объем воды, мл	15	10	5	-



Р и с. 4. График построения кривой разрушения эмульсии

Затем получить эмульсию с помощью магнитной мешалки. Химический стакан установить на магнитную мешалку, положить в стакан магнитный стержень, включить тумблер. Из мерного цилиндра прилить ПАВ. В стакан из мерного цилиндра налить 10 мл масла. После введения масла продолжить перемешивание 10 мин.

Таким же образом приготовить эмульсии со всеми растворами ПАВ (химические стаканы 1 – 4).

Сразу после получения эмульсии ее

перелить из химического стакана в мерный цилиндр и определить время расслоения ее на две макрофазы, записывая объем воды и эмульсии через каждые 3 минуты до неизменения объема эмульсии в течение 15 минут. Построив график $V_{\text{эмульсии}} = f(\tau)$, рассчитать концентрацию эмульсии:

$$C_{\text{эмульсии}} = \frac{V_{\text{дисп.фазы}}}{V'_{\text{эмульсии}}}$$

Построить график зависимости $\tau_{\text{расслоения}} = f(c_{\text{ПАВ}})$.

Остальную часть эмульсии перенести в стакан и определить ее тип следующим образом.

1. Каплю эмульсии и каплю воды поместить на предметное стекло и стекло наклонить так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсной фазой является вода, если не сольются – масло.

2. На фильтровальную бумагу нанести каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии в/м не всасывается.

3. Эмульсию разлить в две пробирки. В одну добавить несколько капель красителя метиленового синего, растворимого в воде, в другую несколько крупинок судана I, растворимого в масле. Эмульсия М/В окрашивается в синий цвет (судан I в ней не растворяется). Эмульсия В/М окрашивается в красный цвет (метиленовый синий в ней не растворяется). Полученные данные записать в таблицу.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются **эмульсиями**? Классификация эмульсий.
2. Каковы **методы** получения эмульсий?
3. Перечислите **основные характеристики** эмульсий.
4. Перечислите и охарактеризуйте **факторы агрегативной устойчивости** эмульсий.
5. Перечислите и охарактеризуйте **типы эмульгаторов** и назовите по каждому типу факторы устойчивости:
 - а) неорганические электролиты;
 - б) коллоидные ПАВ. Дайте определение числа ГЛБ;
 - в) ВМС;
 - г) порошки.
6. Сформулируйте **правило Банкрофта**.
7. Как определить **тип** эмульсии?
8. Что называется **обращением фаз** эмульсии?
9. Какие существуют **методы разрушения** эмульсий?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Зимон А.Д.* Коллоидная химия. – М.: Агар. 2001. 320 с.
2. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
3. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992. 414 с.
4. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 300 с.
5. Практикум по коллоидной химии /Под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. шк. , 1983. – 216 с.

ЭМУЛЬСИИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, РАЗРУШЕНИЕ

Составители: *КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*
ЛОСЕВА Марина Анатольевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная вертка Лосева М.А.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. №2. Печать офсетная.
Усл.п.л. 1,0. Усл.кр.-отг. 1,0. Уч.-изд.л. 0,93.
Тираж 50 экз. С. – 296.

Государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8