

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»
ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ**

Кафедра физической и коллоидной химии

Е.Ю.Демьянцева, А.Н.Харламова

**ПОЛУЧЕНИЕ И
РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Санкт – Петербург

2017

УДК 543.18.076.5

Демьянцева Е.Ю., Харламова А.Н. Получение и разрушение эмульсий: учебно-методическое пособие/ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. - 21 с.

Учебно-методическое пособие содержит способы получения, свойства и методы разрушения эмульсий.

Рекомендовано студентам, обучающимся по направлению 18.03.01, 18.04.01 Химическая технология.

Рецензент: канд.хим.наук, доцент Евдокимов А.Н.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2017

© Демьянцева Е.Ю., Харламова А.Н.,
2017

Введение

Эмульсиями называются дисперсные микрогетерогенные системы, состоящие из взаимно нерастворимых жидкостей, распределенных одна в другой в виде капель. Если одна из жидкостей является полярной, например вода, то вторая - должна быть неполярной или малополярной, например, органическая жидкость.

На практике чаще всего встречаются водные эмульсии, т.е. эмульсии в которых одной из двух жидкостей является вода. Например, молоко, млечный сок каучуконосных растений. В первом случае жир, а во втором - углеводород каучука диспергированы в воде. Оба эти вещества почти совершенно не растворяются в дисперсионной среде, т.е. в воде.

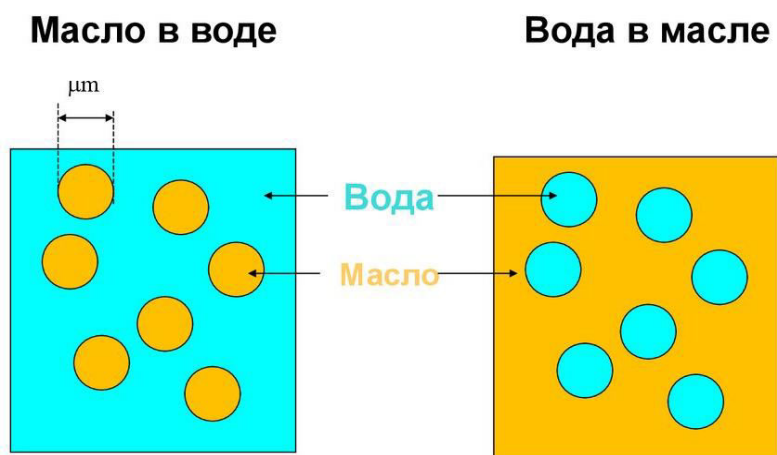
Эмульсии подразделяются на два типа: масло в воде (сокращенно - М/В) и вода в масле (В/М). В эмульсиях первого типа (прямых) масло является дисперсионной фазой, а вода - дисперсионной средой. В эмульсиях второго типа (обратных) вода является раздробленной в виде капелек дисперсной фазой, а масло - дисперсионной средой.

Классификация

Эмульсии классифицируются следующим образом:

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

2) по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (прямые) – М/В; 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.



Методы получения эмульсий

Система из двух несмешивающихся жидкостей будет находиться в термодинамически устойчивом состоянии, если она будет состоять 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 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) инжигируется 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 инжигируемого пара, диаметр впускного сопла, 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 основаны 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 разнообразных 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. Для эмульгирования должен применяться ультразвук большой 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 и 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. Измеряя 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 $\sigma_{\min}$, необходимое для образования любой самопроизвольной эмульсии, включая критические эмульсии. Эмульсии, которые образуются самопроизвольно и, следовательно, являются термодинамически устойчивыми, иногда называют лиофильными эмульсиями.

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 эмульсия полидисперсна, то для её характеристики указывают распределение частиц по размерам, чаще всего в виде гистограммы.

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* ($C_d < 0,1 \text{ \% об.}$). Такие эмульсии, как правило, тонкодисперсны и близки по свойствам к лиофобным золям. 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-сольватная 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* – это 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. 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. ГЛБ является эмпирической безразмерной величиной. 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 Траубе, наибольшее понижение поверхностного натяжения по сравнению с предшествующими членами гомологического ряда. Ионогенные ПАВ образуют двойной электрический слой. 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. 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 двухмерных 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 частиц 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.

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

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. Таким образом, осаждение капель в эмульсии – следствие образования больших капель и большого различия в плотностях жидкостей. Для ускорения процесса применяют центрифугирование.
2. *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 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.

Лабораторная работа №1 **Получение эмульсии М/В и определение ее стабильности**

Для проведения работы необходимы:

Микроизмельчитель;
цилиндры объемом 250 мл;
бюретка объемом 50 мл;
пипетки емкостью 10 мл;
стаканы емкостью 50 мл;
конические колбы емкостью 50 мл;
пробирки;
вазелиновое масло, техническое;
раствор ПАВ, например 0,1М раствор олеата натрия или ДДСН;
0,5М раствор $MgCl_2$ или $Mg(NO_3)_2$;
красители, например судан I или метиленовый синий.

Готовят растворы ПАВ объемом 40 мл путем разбавления исходного раствора согласно следующим данным:

Номер колбы	1	2	3	4
Объем раствора ПАВ, мл	10	20	30	40
Объем воды, мл			30	20 10

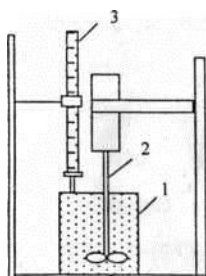


Рис.1 Установка для получения эмульсии

Затем получают эмульсию с помощью микроизмельчителя (рис.1).

Устанавливают цилиндр 1 емкостью 250 мл. Мешалку 2 закрепляют в держателе. Передвигая держатель, устанавливают мешалку по центру цилиндра. Бюретку 3 закрепляют в штативе и наливают в него вазелиновое масло. В цилиндр 1 наливают 12,5 мл раствора ПАВ из колбы 1. Микроизмельчитель подключают к регулятору напряжения.

Тумблер, расположенный на основании микроизмельчителя, устанавливают в положение «5000 об/мин».

Регулятор напряжения включают в сеть и устанавливают напряжение 130 В. В цилиндр 1 из бюретки подают 37,5 мл масла в течение 10 мин. После введения всего масла продолжают перемешивать еще 10 мин.

Таким же образом готовят эмульсии с другими растворами ПАВ (колбы 2-4).

Сразу после получения эмульсии 10 мл ее переливают из цилиндра в пробирку и определяют время расслоения ее на две макрофазы, записывая объем воды и эмульсии через каждые 3 минуты до неизменности объема эмульсии в течение 15 минут. Построить график зависимости объема эмульсии от времени расслоения (τ) $V_{\text{эмульсии}} = f(\tau)$. Построить график зависимости τ расслоения $= f(c_{\text{ПАВ}})$. Остальную часть эмульсии перенести в стакан и определить ее тип следующим образом:

Определение типа эмульсии

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

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

3.Эмульсию разливают в две пробирки. В одну пробирку добавляют 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 записывают в таблицу.

Лабораторная работа №2

Получение эмульсии В/М и определение ее стабильности

Используя исходный 0,1 М раствор ПАВ, получают эмульсию вазелинового масла в воде в соответствии с методикой, указанной в варианте 1 -й работы.

Часть эмульсии (15 мл) переносят в стакан для определения ее типа (методика определения типа- эмульсии приведена в варианте 1). В оставшуюся часть эмульсии при перемешивании вносят 5 мл 0,5М раствора MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. По окончании введения всего раствора электролита перемешивание продолжают еще 5 мин.

Переносят 10 мл эмульсии в пробирку и измеряют время расслоения ее на две фазы. Оставшуюся часть эмульсии используют для определения ее типа.

Полученные результаты записывают в таблицу, аналогичную табл. 1 (указывают тип эмульсии до и после введения в нее раствора электролита). Анализируют полученные данные.

Лабораторная работа №3

Стабилизация эмульсий порошками.

1. В цилиндр емкостью 25 см^3 с притертой пробкой наливают 10 см^3 толуола, $0,5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и всыпают 0,5 г высокодисперсного порошка угля. Закрытый цилиндр энергично встряхивается 30-40 раз. Образуется эмульсия.

2. В другой цилиндр емкостью 25 см^3 наливают 10 см^3 толуола, 10 см^3 дистиллированной воды и всыпают 1 г высокодисперсного порошка гипса (каолина, серы, каломели, ликоподия). Закрытый цилиндр, энергично встряхивают 30-40 раз. Образуется стабильная эмульсия.

Какого типа образуется эмульсия? Нарисуйте глобулу этой эмульсии с расположенным на границе фаз твердым эмульгатором. Подтвердите тип эмульсии, пользуясь методом слияния капель жидкостей, составляющих фазы эмульсии.

Примечание: Получение 25%-ного раствора олеата натрия: к 50 г олеата натрия, помещенного в колбу емкостью 200 см^3 , приливают 150 см^3

дистиллированной воды и нагревают на плитке или на газовой горелке, слегка помешивая стеклянной палочкой (при энергичном перемешивании образуется

пена). Раствор не следует доводить до кипения. Если раствор получился мутный, к нему следует добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака до просветления раствора.

Лабораторная работа №4

Получение и свойства разбавленных эмульсий

Очень сильно разбавленные эмульсии получают без эмульгаторов. Один из таких путей - замена растворителя. Нерастворимую в воде жидкость растворяют до небольшой концентрации в хорошо ее растворяющем растворителе. Когда такой раствор по каплям вводят в воду, нерастворимая в воде жидкость распределяется в ней в виде мельчайших капелек, образуя дисперсную фазу. Такие весьма разбавленные эмульсии оказываются достаточно устойчивыми и могут существовать длительное время. Для получения эмульсий типа масла в воде часто применяют метод разрыва пленки. После получения эмульсии изучается влияние электролитов на устойчивость эмульсии.

Приготовить 1 %-ный раствор минерального масла в ацетоне. Образуется истинный раствор. К 30 см³ дистиллированной воды по каплям добавляют 0,5 см³ этого раствора, интенсивно при этом встряхивая его. Масло в воде не растворяется и образует коллоидный раствор.

Разлить раствор в три пробирки и оттитровать соответственно растворами 0,1 н. NaCl; 0,05 н. BaCl₂ и 0,001 н. AlCl₃ до помутнения. Определить пороги коагуляции для каждого раствора. Проверить выполнение правила Шульце-Гарди и уравнения Дерягина.

Лабораторная работа №5

Получение высококонцентрированных эмульсий

Ввести в градуированный цилиндр емкостью 100 см³ 1 см³ 1 %-ного раствора желатина или 1 см³ 5 %-ного раствора олеата натрия.

Эмульгируемую жидкость (толуол), подкрашенную Суданом III, добавить из бюретки по каплям в цилиндр так, чтобы она стекала по стенкам. Вспенивать раствор равномерным возвратно-поступательным движением проволоочной спирали. Перемешивание и скорость подачи толуола производить так, чтобы обеспечить непрерывное диспергирование. Толуол не должен накапливаться

на поверхности эмульсии. Когда объем добавленного толуола достигнет 10 см^3 , полученную эмульсию следует рассмотреть под микроскопом.

Продолжать добавлять толуол, пока последняя порция ($0,5 \text{ см}^3$) перестанет эмульгироваться. Записать объем толуола, эмульгированного 1 см^3 эмульгатора; рассчитать объемную концентрацию $C_{об}$ полученной эмульсии по уравнению:

$$C_{об} = V_{max} / (V_{max} + 1) / 100$$

После того, как эмульгирование закончено, эмульсию оставляют стоять 1,5-2 часа и наблюдают тиксотропию. Нарисовать глобулу полученной эмульсии и показать ориентацию молекул эмульгатора на границе раздела фаз.

Лабораторная работа №6

Время жизни капель на поверхности раздела масло-вода

В стакан на 150 см^3 наливают 50 см^3 0,2 %-ного раствора олеата натрия в воде и 10 см^3 толуола. Опускают туда пипетку с загнутым кверху концом, предварительно заполненную толуолом. Кончик пипетки должна находиться в слое раствора. Зажимом на конце пипетки регулируют скорость образования капель так, чтобы промежуток времени между образованием двух капель был больше времени жизни капли. Когда скорость вытекания капель будет отрегулирована, измеряют время жизни капли, пуская в ход секундомер в момент отрыва капли от кончика капилляра и останавливают при слиянии капли с верхней жидкостью. Повторяют это 15-20 раз, так как отдельные измерения дают сильно расходящиеся данные. Для расчета берут среднее арифметическое значение времени.

Опыт повторяют, заменяя пипетку с толуолом пипеткой с раствором олеата натрия. В этом случае кончик пипетки прямой, так как капли раствора будут опускаться на границу раздела. Кончик пипетки должен находиться в толуольном слое.

Во второй стакан наливают 50 см^3 раствора олеата натрия, в который предварительно добавлено 1-2 см^3 10 %-ного раствора сульфата магния и 10 см^3 толуола. Измерения повторяют как с каплями толуола, так и с каплями раствора. Для всех опытов вычисляют среднее значение времени жизни капель.

Результаты всех измерений заносят в таблицу.

По полученным данным сделать вывод о том, какая эмульсия наиболее устойчива. Объяснить причины изменения поведения эмульсии после добавления раствора сульфата магния.

Лабораторная работа №7

Получение эмульсии масла без применения механического воздействия

Через капилляр вливают в воду раствор, состоящий из 3 см³ касторового масла (льняного или минерального), 25 см³ 95 %-ного этилового спирта, 0,1 г мыла и 0,1 г камфоры. Капельки масла самопроизвольно диспергируются в растворе и получается стойкая эмульсия. Самопроизвольно образующиеся эмульсии называются эмульсолами. Они широко применяются в промышленности, в частности для охлаждения и смазывания режущего инструмента (фрез, сверл и др.). Чем объясняется самопроизвольное образование эмульсолов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коллоидная химия: учебник для бакалавров / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 444 с.
2. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: [учебник для вузов] / Ю. Г. Фролов. - Изд. 3-е, стер., испр.- М.: Альянс, 2009. - 464 с.
3. Волынский, А.Л. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев – Электрон.текстовые данные.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014.-534 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/30195> - ЭБС «IPRbooks»

Елена Юрьевна Демьянцева
Анастасия Николаевна Харламова

Получение и разрушение эмульсий

Учебно-методическое пособие

Редактор и техн.редактор Л.Я.Титова Темплан 2017, поз.139

Подп. к печати 14.12.2017 Формат 60х84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная.

Объем 1,0 печ.л.; 1,0 уч-изд. л. Тираж 10 экз. Изд. №143. Цена «С». Заказ №.143

Ризограф СПбГУПТД ВШТЭ, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.