

Занятие №33

Изучение свойств аэрозолей, эмульсий и суспензий. Получение прямой и обратной эмульсии. Методы определения типа эмульсий.

Эмульсии представляют собой микрогетерогенные системы типа ж/ж, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда находятся в жидком состоянии. Такие системы могут длительно существовать только в том случае, если их образуют жидкости, нерастворимые одна в другой. Размеры шариков дисперсной фазы колеблются в широких пределах и в большей части составляют 0,1-10,0 мкм. Поэтому их можно наблюдать в поле обычного микроскопа. Наиболее распространены эмульсии, в которых роль дисперсионной среды играет вода, а роль дисперсной фазы – жиры, минеральные масла, толуол и т.д. Все эти вещества, нерастворимые в воде, условно называют одним термином масло и обозначают буквой М. Воду обозначают буквой В. Название дисперсной фазы записывают в числителе дроби, а дисперсионной среды – в знаменателе. Так, молоко – масло в воде – обозначают М/В, бензола и толуола в воде также – М/В. Эмульсию воды в нефти и эмульсию воды в сливочном масле обозначают В/М.

Устойчивость эмульсий. Вопросу об устойчивости эмульсий посвящено много работ. Например, при хранении молока, производстве и хранении майонеза, приготовлении охлаждающих эмульсий важно создать условия для их длительного хранения, т.е. исключить возможность расслоения жидких фаз. В других случаях необходимо, наоборот, наиболее просто, быстро и экономно разрушить эмульсию, разделить фазы, из которых она состоит. Например, при переработке нефти удалить воду, диспергированную в ней. В процессе получения природного каучука необходимо выделить каучук, который содержится в виде частиц шарообразной формы (млечный сок) или грушевидной. Величина частиц и их масса в эмульсиях значительно больше, чем в коллоидных растворах. Поэтому величина $d \ln n / dh$ (n – число частиц, h – высота), которая характеризует кинетическую нестойкость системы, для эмульсий достаточно велика. Во многих эмульсиях плотность дисперсной фазы

меньше плотности дисперсионной среды. Поэтому частицы не оседают, а всплывают. Термин сливки является общим и относится не только к эмульсии жира в воде, но и к любой другой системе типа М/В, например, толуол/вода, бензол/вода.

Эмульсии обладают в большей или меньшей степени агрегативной неустойчивостью. Стремление системы к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела осуществляется путем слияния шариков дисперсной фазы. Такое слияние называется коалесценцией. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз, из которых состоит эмульсия, чем больше они отличаются по степени полярности, тем больше проявляется агрегативная неустойчивость. У большинства эмульсий поверхностное натяжение на границе раздела фаз существенно отличается от нуля, поэтому такие системы термодинамически неустойчивы.

По агрегативной устойчивости эмульсии можно разделить на две большие группы: разбавленные и концентрированные. К первой группе относятся эмульсии, в которых объем дисперсной фазы составляет 74 % от общего объема. Однако вследствие полидисперсности и, главным образом, деформации капель дисперсной фазы ее объем может достигать 99,0 и даже 99,9 %. Устойчивость концентрированных эмульсий не обеспечивается наличием электрического заряда частиц даже большой величины. Чтобы исключить коалесценцию, в такие эмульсии необходимо вводить специальные стабилизирующие добавки, называемые эмульгаторами. В качестве эмульгаторов используются ВМС или поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют четко выраженные полярную и неполярную группы. Так, ВМС, например белки, адсорбируются на поверхности капель и образуют пленочные двумерные студни и сольватная оболочка препятствует коалесценции. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности шариков, ориентируются так, что полярные группы направлены в сторону полярной жидкости, а неполярные – в сторону неполярной. В результате на поверхности капли образуются двумерные пленочные кристаллоподобные структуры. В

качестве примера таких прочных пленок можно привести мыльные пузыри. Обычно эмульсии типа М/В стабилизируются гидрофильными эмульгаторами, а эмульсии В/М – олеофильными.

Разрушение и обращение эмульсий

Для разрушения эмульсий (разбавленных, нестабилизированных эмульгаторами) достаточно внести небольшое количество электролитов для снижения электрокинетического потенциала. Для разрушения стабилизированных эмульсий в них вводят деэмульгатор. В качестве деэмульгатора выступают ПАВ, которые вытесняют с поверхности раздела эмульгатор. Деэмульгатор не имеет четко выраженных полярных и неполярных групп, и поэтому эмульсию не стабилизирует. При встряхивании воды с подсолнечным маслом и гидрофильным стабилизатором – хлоридом натрия – образуется жидко-текучая эмульсия М/В белого цвета. Если использовать гидрофобный стабилизатор – хлорид кальция, то образуется вязкая эмульсия В/М светло-желтого цвета. Если в эмульсию М/В, стабилизированную NaCl, ввести такое количество CaCl₂, чтобы значение мольного отношения CaCl₂/NaCl превысило 5/1, произойдет обращение эмульсии. Эмульсия М/В превратится в В/М. При более низких соотношениях возможно образование неустойчивой, множественной эмульсии. В небольшом шарике масла при этом размещаются шарики воды. А в свою очередь в каждом из этих шариков воды могут размещаться шарики масла.

Пены. Пены – это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является газ, а дисперсионной средой – жидкость (жидкая пена) или твердое тело (твердая пена).

Объем дисперсной фазы $V_{\text{г}}$ часто значительно превышает объем жидкой фазы $V_{\text{ж}}$. Отношение $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ может достигать значения 500-1000. В таких пенах газовые пузырьки сильно деформированы и по форме приближаются к криволинейным многогранникам. В пенах, в которых отношение $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}} = 1 \div 10$, газовые пузырьки имеют шарообразную форму.

Для стабилизации пен в жидкость вводят ВМС (белки, тамид), которые, адсорбируясь на поверхности раздела газ-жидкость, образуют механически прочные студни. Стабилизируют пены также с помощью ПАВ, молекулы которых имеют полярные и неполярные группы (например, стеарат, пальтат натрия, некоторые красители). Они также образуют на поверхности раздела фаз механически прочные структуры. Стабилизаторы пен получили название пенообразователей. Для стабилизации пен используются также так называемые слабые пенообразователи, которые не образуют на поверхности механически прочных структур, а только понижают поверхностное натяжение и тем самым снижают термодинамическую неустойчивость пен. Пены имеют большое практическое значение (пенная флотация, противопожарные пены, действие моющих средств). Широкое применение получили твердые пены, в которых дисперсионная среда пребывает в твердом состоянии. К твердым пенам относятся пеностекло, пенобетон, пенопласт.

В некоторых случаях необходимо, наоборот, исключить образование пены. Тогда применяют специальные вещества - пеногасители. Пеногасители или вступают в реакцию со стабилизаторами и разрушают их, или вытесняют стабилизаторы с поверхности раздела, резко уменьшая устойчивость пен.

Суспензии. Суспензии представляют собой системы т/ж. Размеры 10мкм. Частицы с меньшей степенью $\alpha < \alpha_{\text{крит}}$ частиц в суспензиях 0,1мкм дисперсности обычно быстро оседают. Так же, как и коллоидные растворы, суспензии могут быть получены конденсационным или агрегационным методом.

Суспензии рассеивают и поглощают свет, но в отличие от коллоидных растворов они мутны и в проходящем свете. Электрокинетические свойства суспензии подобны коллоидным растворам. Величина дзета-потенциала частиц суспензий приблизительно такая же, как у золей. Введение электролита вызывает коагуляцию частичек суспензии. Суспензии, подобно коллоидным растворам, удается в ряде случаев стабилизировать введением ПАВ или ВМС. Подобно коллоидам, суспензии образуют пространственные структуры. Примеры суспензий в природе: образование осадочных пород, намыв дельт в

результате выноса твердых частичек реками и их коагуляции, суспензии глины в керамике и т.д.

Аэрозоли. Аэрозоли представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза – жидкость или твердое тело, а дисперсионная среда – газ, обычно воздух. В первом случае это туманы, во втором – дым, пыль. Дисперсность аэрозолей значительно меньше дисперсности коллоидных частиц. Однако наряду с частицами, величина которых равна нескольким миллиметрам, могут быть частицы и малых размеров. Размеры частиц табачного дыма составляют 0,1 1,0 мкм, топливного дыма – 0,1 100 мкм, тумана (H₂O) – 0,5 мкм.

Скорость оседания частиц аэрозоля, определяемая седиментационной формулой, весьма велика в связи с малой вязкостью дисперсионной среды.

Аэрозоли, как правило, – агрегативно неустойчивые системы, так как взаимодействие между поверхностями твердых или жидких частиц и газообразной средой практически отсутствует. Частицы аэрозолей могут приобретать электрический заряд, адсорбируя ионы газовой фазы. Однако величина заряда, как правило невелика, чтобы противодействовать их агрегации. В отличие от лиозолей частицы в аэрозолях не имеют диффузного слоя.

Аэрозоли рассеивают свет и подчиняются в первом приближении уравнению Рэллея.

Аэрозоли органических веществ – угля, сахара, муки, бумаги – взрывоопасны. Вследствие того, что они имеют развитую поверхность, их взаимодействие с кислородом воздуха происходит с большой скоростью, что при значительном тепловом эффекте и приводит к взрыву.

В зависимости от состава дисперсной фазы и дисперсионной среды могут быть прямые и обратные эмульсии.

Прямые эмульсии типа М/В - дисперсия масла в воде.

Обратные эмульсии типа В/М - дисперсия воды в масле. Пример прямой эмульсии - молоко, пример обратной эмульсии - маргарин, нефть.

В зависимости от концентрации раздробленной фазы эмульсии могут быть разбавленными (0,1%), концентрированными (0,1% - 75%), высококонцентрированными (свыше 75 %).

В разбавленных эмульсиях концентрация дисперсной фазы невелика, поэтому их свойства не отличаются от свойств дисперсионной среды.

Стремление поверхностной энергии к минимуму, вследствие подвижности жидкой границы раздела, приводит к самопроизвольному снижению поверхности раздела фаз. По этой причине капли разбавленных и концентрированных эмульсий приобретают шарообразную форму.

При концентрации дисперсной фазы свыше 75% наблюдается деформация жидкости, обрамляющей капли дисперсной фазы, ее сферичность нарушается, а эмульсия приобретает новые свойства. Подобные эмульсии образуют структуру - маргарин.

Методы определения типа эмульсии

Тип образующейся эмульсий зависит от ряда факторов, но во многом определяется природой эмульгатора. Существует несколько экспериментальных методов определения типа эмульсий.

Метод смачивания гидрофобной поверхности (метод парафиновой пластинки): при нанесении капли испытуемой эмульсии на стеклянную пластинку, покрытую слоем парафина, капля растекается, если дисперсионной средой служит масло (эмульсия типа В/М), и не растекается, если таковой является вода (эмульсия типа М/В).

Метод разбавления: эмульсии типа М/В сохраняют устойчивость при разбавлении их водой и становятся неомогенными при добавлении масла; эмульсии обратного типа сохраняют устойчивость при добавлении масла, но становятся неомогенными при добавлении воды. Каплю испытуемой эмульсии помещают на предметное стекло рядом с каплей воды. Слияние капель произойдет лишь при условии, если эмульсия - масло в воде. В другом опыте рядом с каплей эмульсии наносят каплю масла: капли сольются, если испытуемая эмульсия - вода в масле.

Метод определения непрерывной фазы (метод окраски):

дисперсионная среда окрашивается краской, растворимой либо в воде, либо в масле. На каплю испытуемой эмульсии наносят крупинку краски, растворимой в воде, например крупинку метиленового синего, и наблюдают под микроскопом. В случае эмульсии типа «масло в воде» дисперсионная среда окрасится в голубой цвет, и будут видны неокрашенные «глазки» - капли масла. В случае эмульсии обратного типа крупинки метиленового синего останутся лежать на поверхности капли, так как краска не сможет проникнуть в капельки воды, а в масле она не растворима.

Метод определения электропроводности: в эмульсию помещают два электрода, соединенные с источником переменного тока и неоновой лампой. Если эмульсия типа М/В, то неоновая лампа загорается, т.к. водная непрерывная среда обладает намного большей электропроводностью, чем масляная.