



Эмульсии и эмульгаторы

Эмульсии - дисперсии одной жидкости в другой

Эмульсии можно разделить на два основных типа

«МАСЛО В ВОДЕ»

краски, клеи, битумные эмульсии, композиции для сельскохозяйственных нужд

«ВОДА В МАСЛЕ»

маргарины

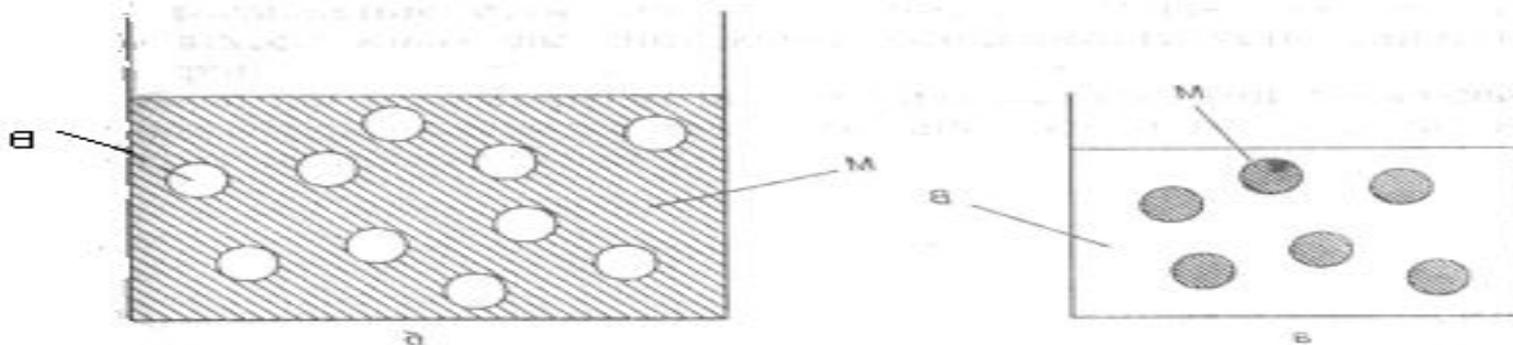
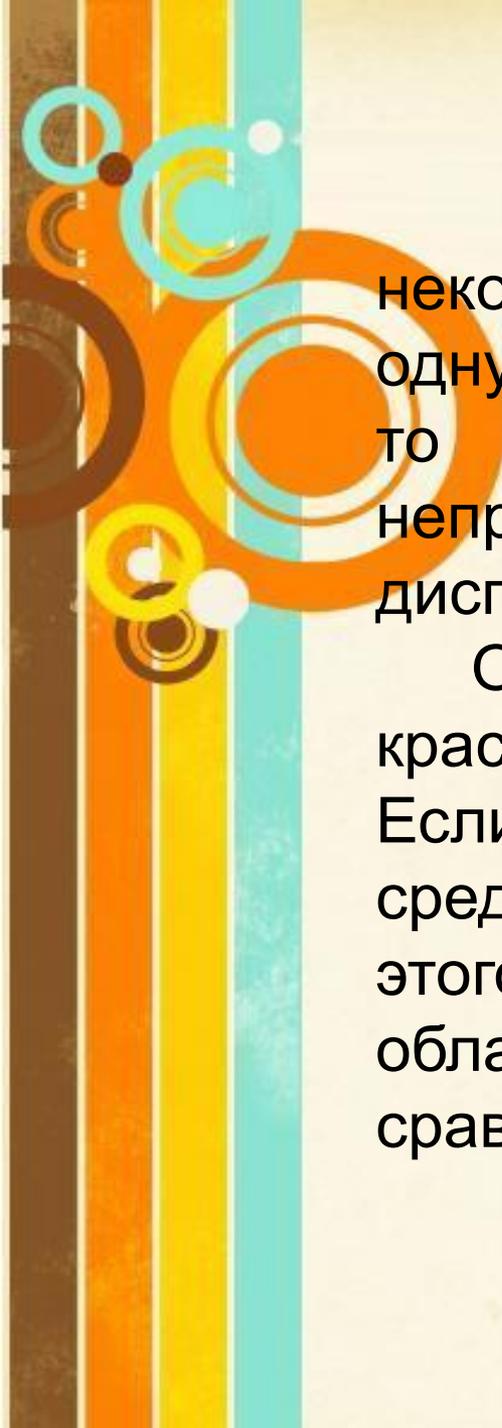


Рис. 1. Типы эмульсий:

а — прямая, масло в воде (М/В); б — обратная, вода в масле (В/М)



Тип эмульсии можно определить экспериментально.

Для этой цели в эмульсию добавляют некоторое количество жидкости, составляющую одну из фаз. Если эмульсия легко разбавляется, то добавляемая жидкость проникает в непрерывную часть системы, которая и будет дисперсионной средой.

Определить тип эмульсии можно при помощи красителя, растворимого только в одной из фаз. Если краситель растворяется в дисперсионной среде, то эмульсия быстро окрашивается в цвет этого красителя. Обычно прямая эмульсия (М/В) обладает большей электропроводностью по сравнению с обратной эмульсией (В/М).

Эмульсии различают в зависимости от содержания дисперсной фазы, которая выражается через объемную концентрацию:

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

где $V_{д.ф.}$, V_p , $V_{д.с.}$ — объем дисперсной фазы, дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной системы, в данном случае эмульсии, соответственно.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии могут быть:

разбавленными ($v_{об} < 0,1\%$),
концентрированными ($0,1\% < v_{об} \leq 74\%$),
высококонтрированными при $v_{об} > 74\%$.



В разбавленных эмульсиях концентрация дисперсной фазы незначительна. Поэтому их свойства (вязкость, плотность и др.) мало отличаются от свойств дисперсионной среды.

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

Объемная концентрация $v_{об}$, равная 74%, является рубежом, характеризующим переход концентрированной эмульсии в высококонцентрированную.

При $V_{об}$ менее 74% частицы дисперсной фазы способны сохранять сферическую форму и плотную упаковку частиц одного и того же размера. Плотная упаковка означает расположение частиц дисперсной фазы таким образом, что объем дисперсионной среды становится минимальным.



При концентрации дисперсной фазы выше 74% наблюдается деформация капель дисперсной фазы, их сферичность нарушается, а эмульсии приобретают новые свойства.

Жидкие пленки превращаются в многогранники, сформированные из дисперсионной среды. Высококонтрированные эмульсии могут содержать до 99% дисперсной фазы. Подобные эмульсии образуют структуру, способны сохранять свою форму, и не растекаются. Именно к эмульсиям такого типа относятся сливочное масло, маргарин и различные кремы.

Значительная часть эмульсий относится к средне- и грубодисперсным системам, размеры частиц дисперсной фазы которых превышают **1 мкм**.

Майонез, например, представляет собой концентрированную прямую эмульсию ($V_{об} = 40 \div 70\%$) в воде типа М/В. Размеры жировых шариков колеблются в пределах 1 — 10 мкм.



Если масло диспергировано в воде без добавок поверхностно-активных веществ или каких-либо стабилизаторов других типов, устойчивость эмульсии **ОЧЕНЬ НИЗКАЯ!**

Полупериод жизни стандартной эмульсионной капли радиусом 1 мкм не превышает 1 с

Если на поверхности создается потенциальный энергетический барьер, время жизни может увеличиться до нескольких дней и даже лет

Как можно создавать такие барьеры?

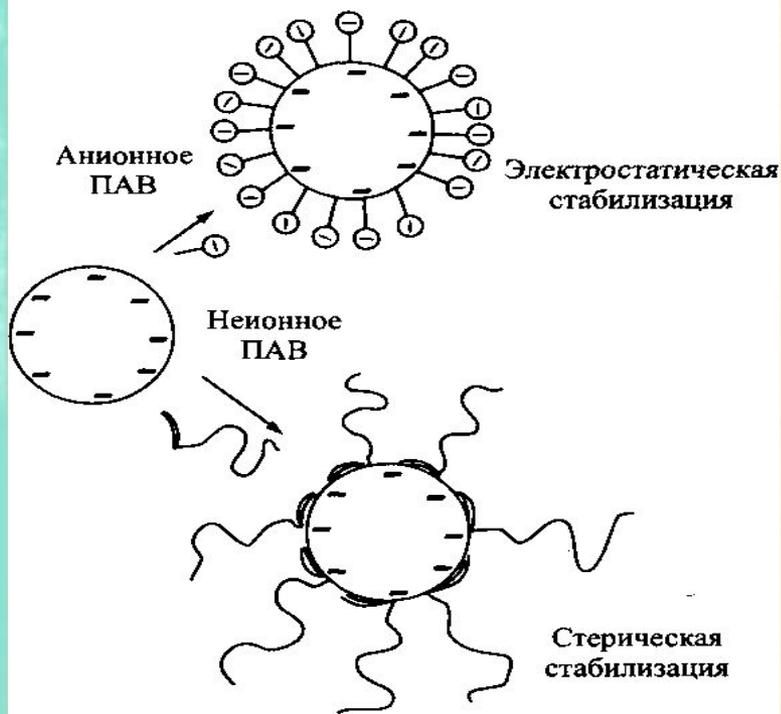
Механизмы стабилизации эмульсий

Электростатическая стабилизация

Основана на отталкивании, которое возникает при перекрывании двойных электрических слоев, существующих вокруг частиц

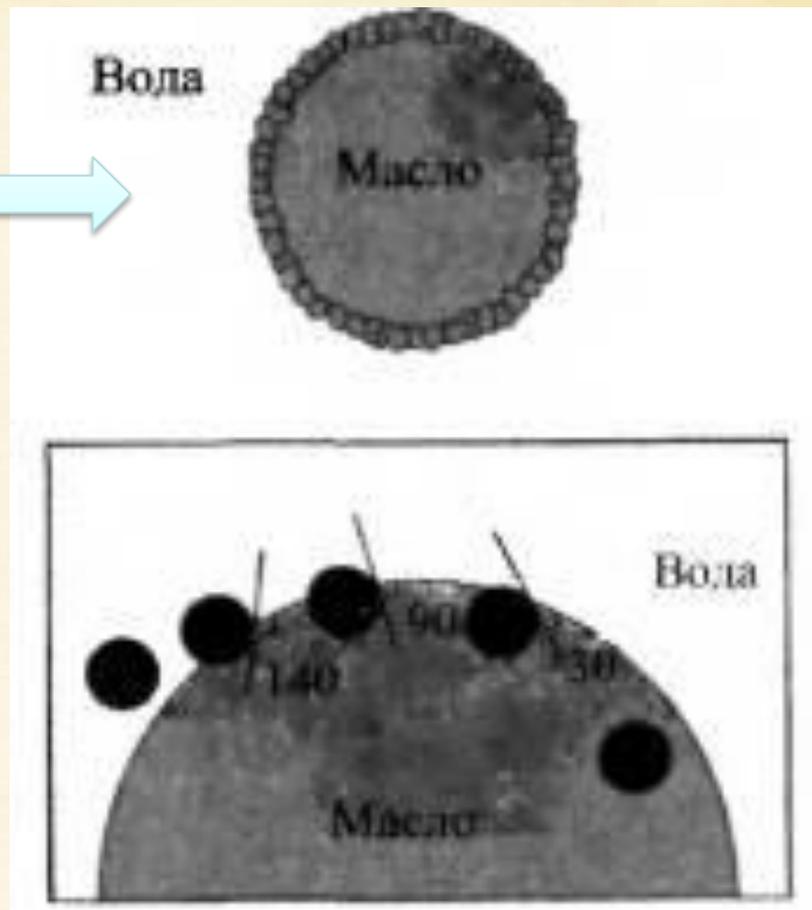
Стерическая стабилизация

Обусловлена отталкиванием, возникающим вследствие понижения энтропии, когда полимерные цепи от двух капель начинают перепутываться



*Стабилизация
эмульсий твердыми
частицами*

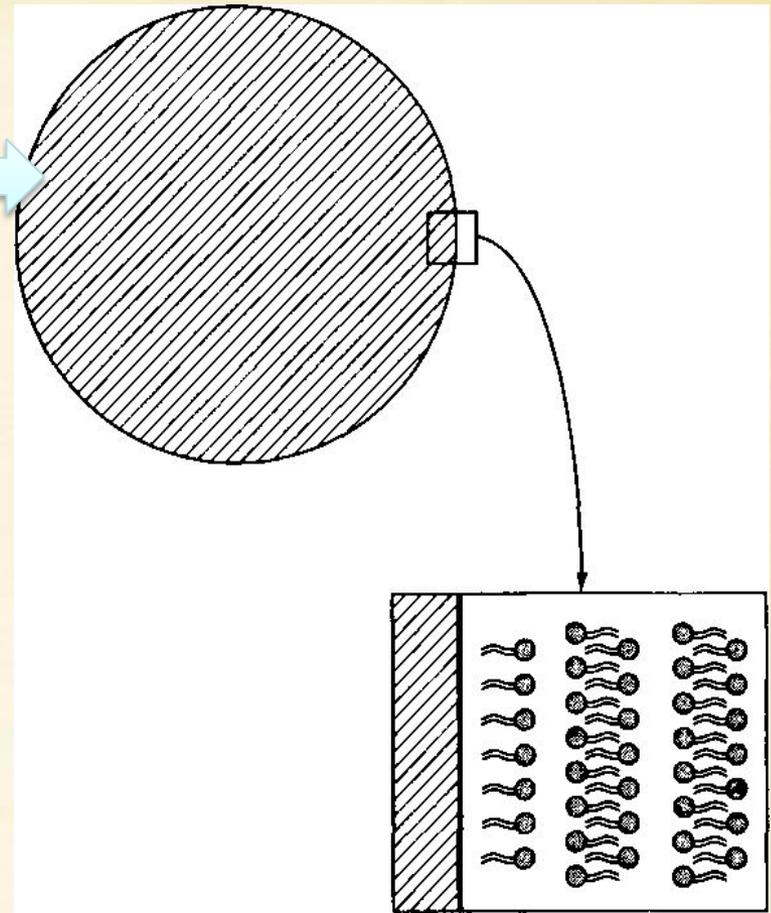
Частицы должны быть малы по сравнению с каплями эмульсии и достаточно гидрофобны



Наилучший эффект достигается, когда частицы образуют с каплями масла краевой угол -90°

*Стабилизация
ламелярными жидкими
кристаллами*

Эти многослойные
структуры стабильны и
могут обеспечивать
очень большое время
жизни эмульсий

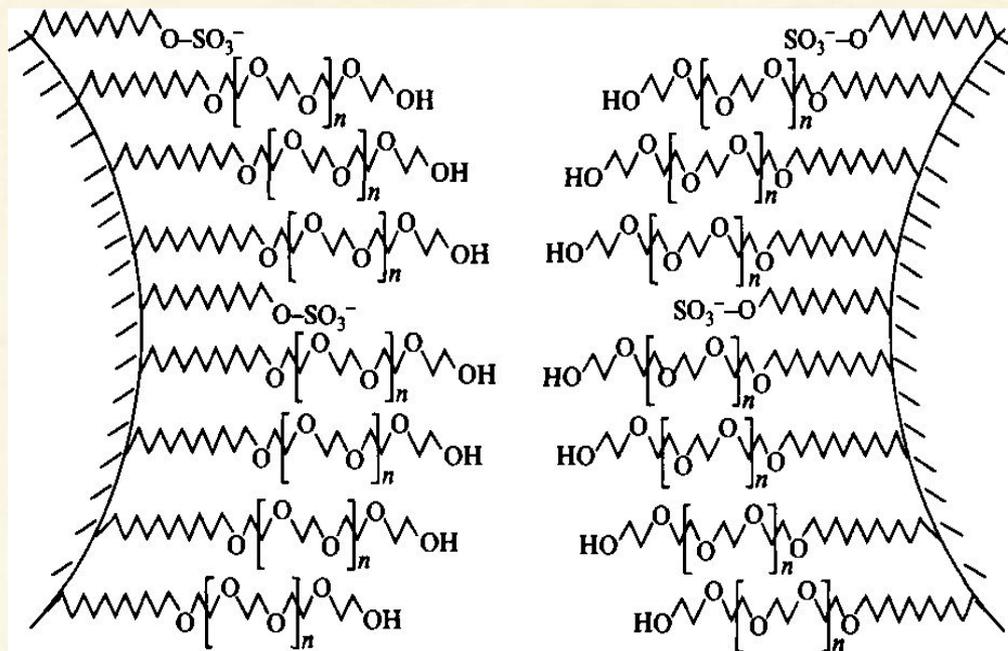


«СПОНТАННОЕ ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ»

Комбинация механизмов стабилизации

«Электростерическая стабилизация»

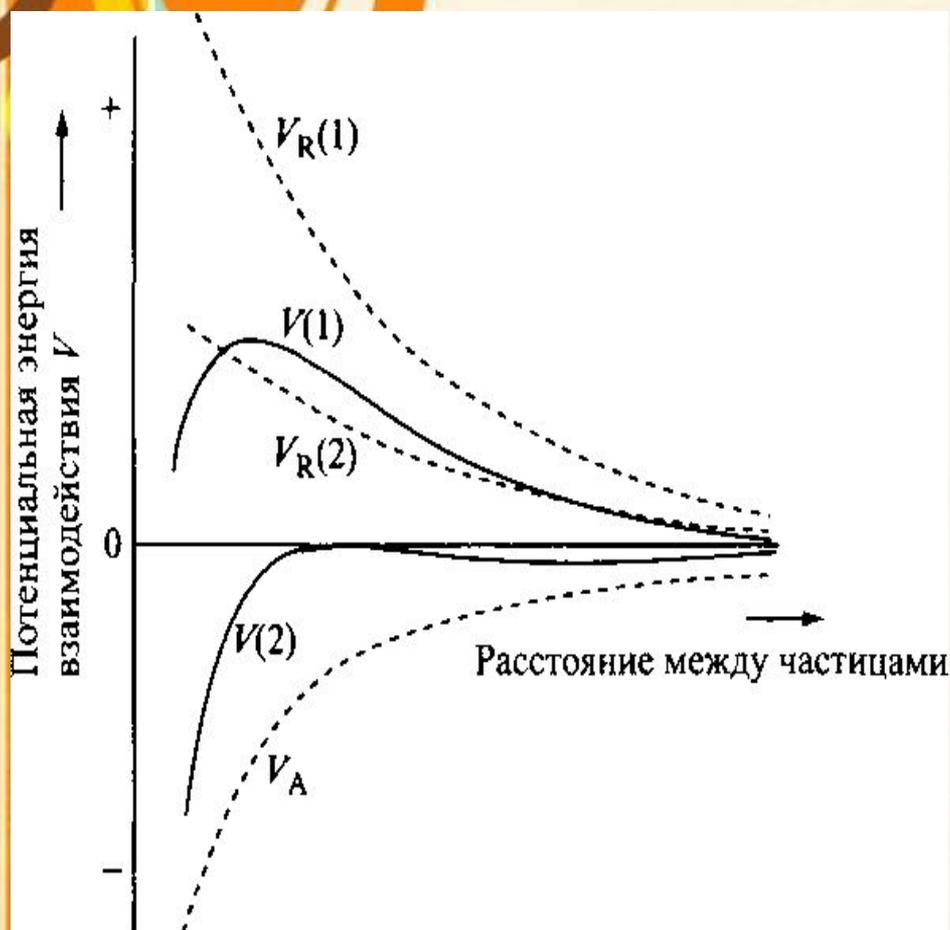
*сочетаются электростатическая и
стерическая стабилизация*



Стабилизация эмульсии «масло в воде» смесью этоксилированного спирта и додецилсульфата натрия

Теория ДЛФО — краеугольный камень в понимании стабилизации эмульсий

Описывает картину взаимодействия между ван-дер-ваальсовым притяжением и отталкиванием двойных электрических слоев



Потенциальная энергия взаимодействия как функция расстояния между частицами для случаев сильно заряженных(1) и слабо заряженных(2) частиц.

V_R — отталкивание двойных электрических слоев;

V_A — ван-дерваальсово притяжение;

V — результирующее взаимодействие

Критерии, определяющие агрегативную устойчивость эмульсий.

В случае, когда исчезает межфазовая граница и имеет место коалесценция, таким критерием агрегативной устойчивости может быть **критическое значение межфазного поверхностного натяжения**, которое, согласно **Ребиндеру-Щукину**, составляет

$$\sigma_{жж}^к \leq \gamma k T / a^2$$

(15.2)

где γ — числовой коэффициент, значения которого равны примерно 10^{-7} ; k - постоянная Больцмана; a — диаметр частиц.

Для капель 0,01 мкм, критическое межфазовое поверхностное натяжение будет составлять десятые доли мДж/м².



Межфазное поверхностное натяжение не может однозначно характеризовать агрегативную устойчивость эмульсий.

Различные компоненты расклинивающего давления и внешнее давление, осуществляющее прижим и деформацию капель, влияют на агрегативную устойчивость.

Снижение межфазного поверхностного натяжения способствует агрегативной устойчивости в том случае, если на изотерме расклинивающего давления отсутствует потенциальный барьер.

В противоположном случае, т.е. при наличии этого барьера, снижение межфазового поверхностного натяжения не приводит к росту агрегативной устойчивости.

Получение эмульсий

*Самопроизвольное
эмульгирование*

Определяется минимальным
значением межфазового
поверхностного натяжения

*Механическое
диспергирование*

Достигается
перемешиванием,
встряхиванием или
вибрацией

Гомогенизация

Заключается в
продавливание жидкости
через отверстия



Самопроизвольное эмульгирование характерно только для лиофильных систем и определяется минимальным значением межфазового поверхностного натяжения . Получаемые в этих условиях эмульсии полидисперсны. Размеры капель подобных эмульсий неодинаковы и характеризуются определенным разбросом.

Механическое диспергирование жидкостей достигается перемешиванием, встряхиванием или вибрацией. Интенсификация процесса эмульгирования возможна при помощи ультразвука. Эффективность механического диспергирования повышается в присутствии эмульгаторов.



Для получения и стабилизации эмульсий используют **гомогенизацию**. Этот способ, характерный только для эмульсий, заключается в продавливании жидкости через отверстия. Образующиеся тонкие струйки жидкости неустойчивы и распадаются на капли; из них формируется дисперсная фаза. Гомогенизация позволяет получать эмульсии и уменьшать размеры капель, что повышает устойчивость эмульсии. Для этой цели капли грубодисперсной эмульсии продавливают через отверстие небольших размеров. Гомогенизация позволяет получить монодисперсную или близкую к ней систему.

В результате, например, гомогенизации молока диаметр жировых капель молока может снизиться с 3 до 0,2 мкм, т.е. в 15 раз, что увеличивает седиментационную устойчивость и время хранения продукта.

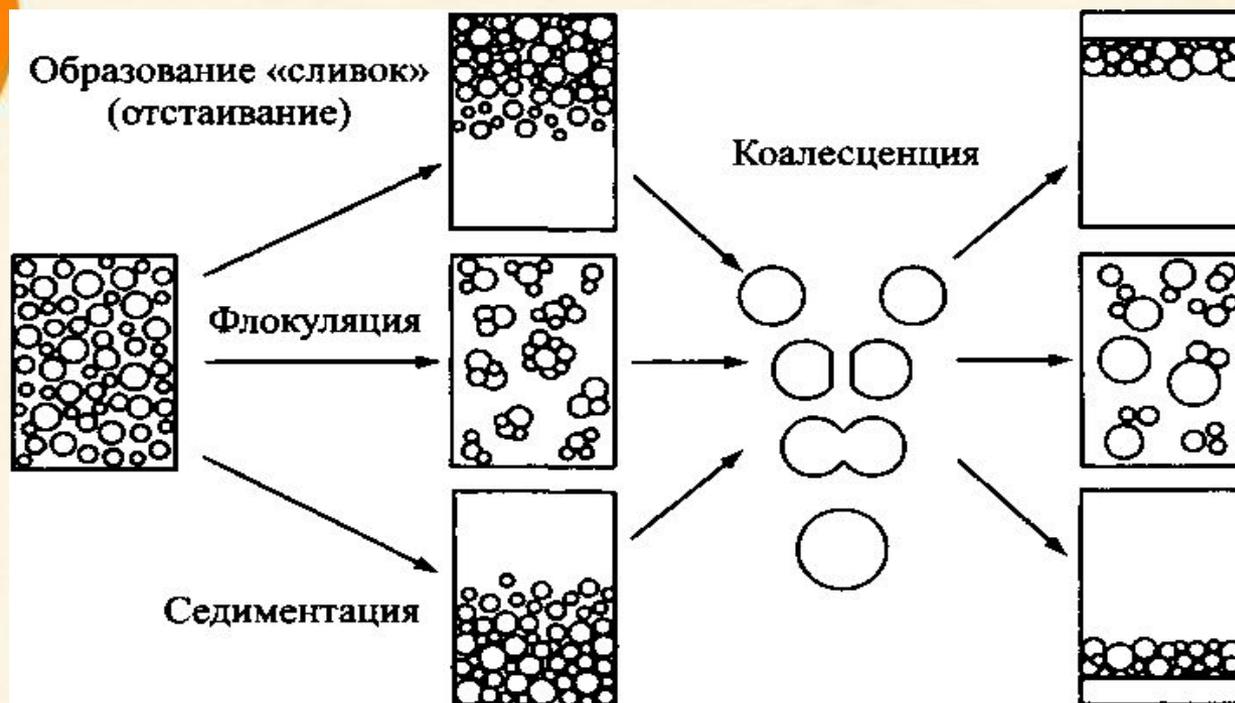
Механизмы разрушения эмульсий

Отстаивание

Флокуляция

Седиментация

Обратимые процессы!



Коалесценция

Необратимый процесс!

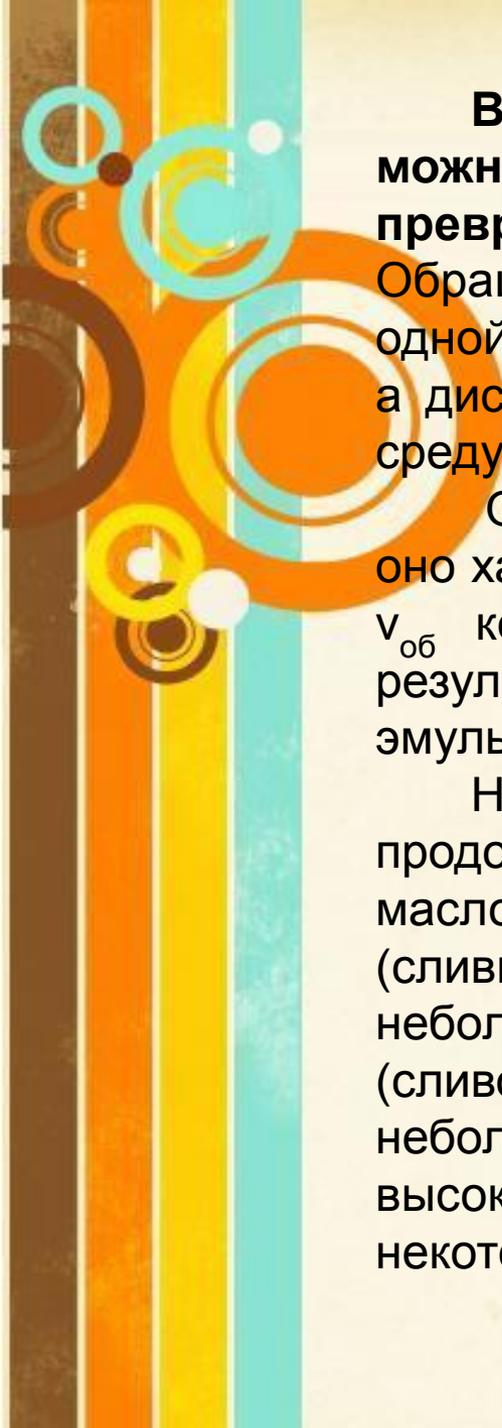
Различные процессы могут происходить одновременно



Разрушение эмульсий, или деэмульгирование, может происходить самопроизвольно или под действием деэмульгаторов.

Самопроизвольное разрушение эмульсий характерно для лиофобных систем. Деэмульгирование происходит в результате фазового перехода дисперсионной среды или дисперсной фазы (капель).

Например, при нагревании капли дисперсной фазы могут испариться, а эмульсия перейдет в пену, т.е. в дисперсную систему типа Г/Ж. При охлаждении возможно затвердевание капель и образование суспензии, т.е. системы типа Т/Ж.

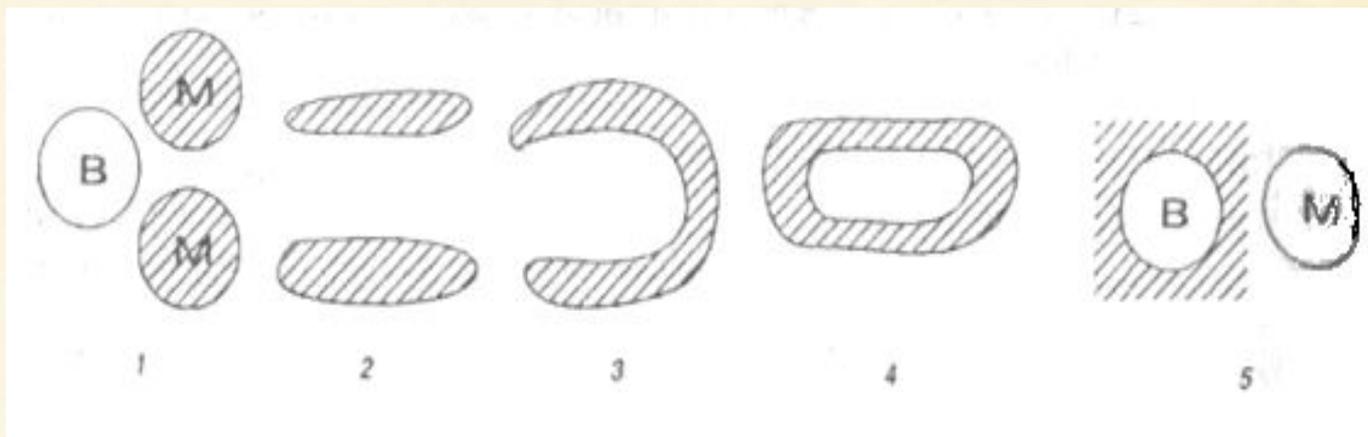


В качестве своеобразного способа разрушения эмульсий можно рассматривать **обращение фаз**, которое заключается в превращении прямой эмульсии типа М/В в обратную типа В/М. Обращение фаз эмульсии означает, что дисперсионная среда одной системы превращается в дисперсную фазу другой системы, а дисперсная фаза другой жидкости переходит в дисперсионную среду вновь образованной эмульсии.

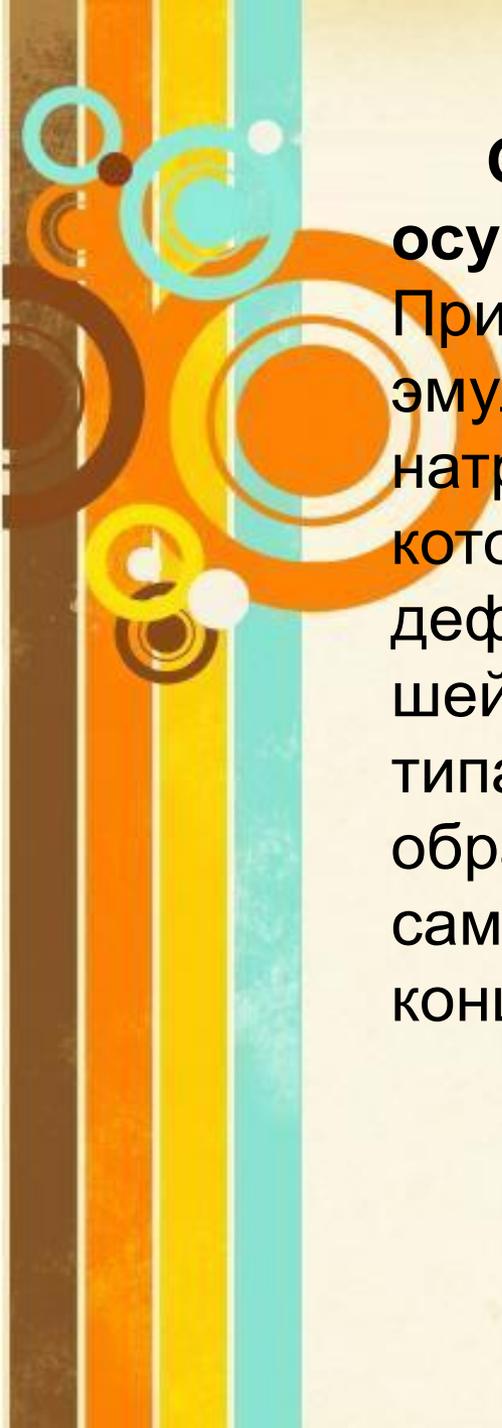
Обращение фаз осуществляется при определенных условиях; оно характерно для высококонцентрированных эмульсий, значение $v_{об}$ которых превышает 74%. Обращение фаз происходит в результате механического воздействия и в присутствии эмульгаторов.

Например, в процессе взбивания сливок под действием продолжительных механических усилий получают сливочное масло. Прямая высококонцентрированная эмульсия типа М/В (сливки), характеризующаяся значительным содержанием масла и небольшим количеством воды, переходит в обратную эмульсию (сливочное масло) типа В/М. Масло содержит сравнительно небольшое число капель воды и представляет собой уже не высококонцентрированную, а лишь концентрированную и в некоторых случаях разбавленную обратную эмульсию.

Обращение фаз эмульсий происходит в несколько стадий. На рис. 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 завершается (4), первоначальная дисперсионная среда превращается в дисперсную фазу 5 обратной эмульсии.



**Рис. Обращение эмульсии М/В в эмульсию В/М:
1—5 — стадии процесса**



Обращение фаз эмульсий можно осуществить с помощью эмульгаторов. При введении хлористого кальция в эмульсию М/В, которая стабилизирована натриевым мылом, происходит процесс, который показан на рис. Капли масла деформируются, удлиняются, образуются шейки и в конечном счете возникает эмульсия типа В/М. В этих условиях процесс обращения фаз эмульсий происходит самопроизвольно и определяется концентрацией вводимого реагента.

Существует еще один механизм дестабилизации эмульсий — это **оствальдово созревание**



В этом процессе из маленьких капель, уходит вещество, и в конце концов эти капли исчезают, в то время как более крупные капли увеличиваются в размере

Высококонцентрированные эмульсии

Эмульсии с
концентрацией
дисперсной фазы 25-50%

*Вязкость таких
эмульсий практически
не отличается от
вязкости
дисперсионной среды*

*Почти плотная
упаковка капель*

Монодисперсные эмульсии с
50%-ной концентрацией
дисперсной фазы (до 90%)

В экстремальных случаях
эмульсии могут содержать 99%
дисперсной фазы

*Гелеобразный
вид*



*Эмульгаторы - поверхностно-активные
вещества, способствующие образованию
эмульсий*

ПАВ используются для тонкого диспергирования масла
в воде или воды в масле

**Для этого необходимо выполнение двух
условий**

ПАВ должно
понижать межфазное
натяжение до низких
значений

ПАВ должно быстро
диффундировать к вновь
возникающей межфазной
поверхности

*Для создания эмульсий лучше использовать
низкомолекулярные ПАВ*

Концепция гидрофильно-липофильного баланса

Правило Банкрофта

Водорастворимые эмульгаторы обычно образуют эмульсии «масло в воде»

Маслорастворимые эмульгаторы — эмульсии «вода в масле»

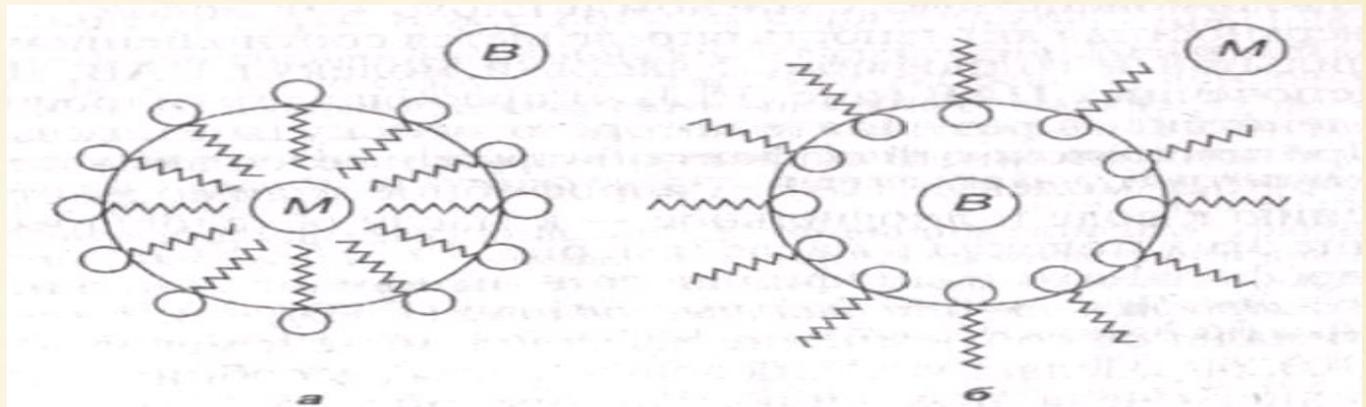


Рис. . Адсорбция молекул ПАВ в прямых М/В — (а) и обратных В/М — (б) эмульсиях



Гриффин, пытаясь превратить правило Банкрофта в некоторое **количественное соотношение** между **гидрофильностью ПАВ** и его **функциями в растворе**, предложил концепцию **гидрофильно-липофильного баланса** **поверхностно-активного вещества**.

Концепция чисел ГЛБ Гриффина впоследствии была развита **Дэвисом**, который ввел схему, позволяющую приписывать **групповые числа ГЛБ** химическим группам, составляющим молекулу ПАВ

Числа ГЛБ для нормальных неионных ПАВ

- 1) Для этоксилированных спиртов и этоксилированных алкилфенолов:

$$\text{ГЛБ} = \frac{\text{мас. \% этиленоксида}}{5}$$

- 2) Для этоксилированных многоатомных спиртов:

$$\text{ГЛБ} = \frac{\text{мас. \% этиленоксида} + \text{мас. \% многоатомного спирта}}{5}$$

- 3) Для сложных эфиров жирных кислот и многоатомных спиртов:

$$\text{ГЛБ} = 20 \left(1 - \frac{\text{число омыления}}{\text{кислотное число}} \right)$$

| Группа | Число ГЛБ |
|--------|-----------|
|--------|-----------|

Гидрофильные

| | |
|---------------------|------|
| -SO ₄ Na | 35.7 |
|---------------------|------|

| | |
|--------------------|------|
| -CO ₂ K | 21.1 |
|--------------------|------|

| | |
|---------------------|------|
| -CO ₂ Na | 19.1 |
|---------------------|------|

| | |
|---------------------|-----|
| -N (третичный амин) | 9.4 |
|---------------------|-----|

| | |
|--|-----|
| Сложноэфирная группа (сорбитановый цикл) | 6.3 |
|--|-----|

| | |
|----------------------|-----|
| Сложноэфирная группа | 2.4 |
|----------------------|-----|

| | |
|--------------------|-----|
| -CO ₂ H | 2.1 |
|--------------------|-----|

| | |
|-----------------|-----|
| -OH (свободный) | 1.9 |
|-----------------|-----|

| | |
|-----|-----|
| -O- | 1.3 |
|-----|-----|

| | |
|-------------------------|-----|
| -OH (сорбитановый цикл) | 0.5 |
|-------------------------|-----|

Липофильные

| | |
|------------------|--------|
| -CF ₃ | -0.870 |
|------------------|--------|

| | |
|--------------------|--------|
| -CF ₂ - | -0.870 |
|--------------------|--------|

| | |
|------------------|--------|
| -CH ₃ | -0.475 |
|------------------|--------|

| | |
|--------------------|--------|
| -CH ₂ - | -0.475 |
|--------------------|--------|

| | |
|------|--------|
| -CH- | -0.475 |
|------|--------|

|

ГЛБ = 7 + Σ(чисел гидрофильных групп) +
+ Σ(чисел липофильных групп)

**Числа ГЛБ
по Дэвису**

Концепция чисел ГЛБ, особенно в версии Гриффина, оказалась полезной при первичном отборе ПАВ для определенных целей

| | |
|---------------------------|--|
| <i>Диапазон чисел ГЛБ</i> | <i>Смешение с водой</i> |
| <i>1-4</i> | <i>Диспергирование не происходит</i> |
| <i>3-6</i> | <i>Слабое диспергирование</i> |
| <i>6-8</i> | <i>Молочная дисперсия после встряхивания</i> |
| <i>8-10</i> | <i>Устойчивая молочная дисперсия</i> |
| <i>10-13</i> | <i>Опалесцирующая или прозрачная система</i> |
| <i>13-20</i> | <i>Прозрачный раствор</i> |
| <i>Диапазон чисел ГЛБ</i> | <i>Применение</i> |
| <i>3-6</i> | <i>Эмульгаторы для систем «вода в масле»</i> |
| <i>7-9</i> | <i>Смачивающие агенты</i> |
| <i>8-14</i> | <i>Эмульгаторы для систем «масло в воде»</i> |
| <i>9-13</i> | <i>Моющие составы</i> |
| <i>10-13</i> | <i>Солубилизаторы</i> |
| <i>12-17</i> | <i>Диспергаторы</i> |

Метод ГЛБ - приближенный, но простой способ выбора эмульгатора

Для получения устойчивой эмульсии комбинация ПАВ, одного более гидрофильного, а другого более гидрофобного

Эффективнее, чем

использование одного ПАВ с промежуточными числами ГЛБ

Т.к смесь обеспечивает:

Лучшую упаковку ПАВ на межфазной поверхности по сравнению с упаковкой индивидуального ПАВ

Скорость подвода ПАВ к межфазной поверхности

Пример использования метода ГЛБ для подбора эмульгатора

Эмульгирование смеси 20% парафинового масла (ГЛБ=10)
и 80% ароматического минерального масла (ГЛБ=13) в воде

$$\text{ГЛБ масла } 10 \cdot 0.20 + 13 \cdot 0.80 = 12.4$$

Используется смесь $C_{12}E_{24}$ (ГЛБ =17.0) и $C_{16}E_2$ (ГЛБ=5.3).

ГЛБ смеси (60:40) этих ПАВ равно:

$$17 \cdot 0.60 + 5.3 \cdot 0.40 = 12.3$$

Такая композиция ПАВ обеспечивает хорошую стабилизацию эмульсии.



Правила подбора ПАВ-эмульгатора :

1) Поверхностно-активное вещество должно обладать сильно выраженной склонностью мигрировать к межфазной поверхности

2) Маслорастворимые ПАВ преимущественно образуют эмульсии «вода в масле»

3) Устойчивые эмульсии часто образуются при использовании смеси гидрофильного и гидрофобного ПАВ

4) Чем более полярна масляная фаза, тем выше должна быть гидрофильность эмульгатора

Ограничения метода ГЛБ

**Непригоден, если при
эмульгировании происходит
изменение температуры!**

На эффективность подхода сильно
влияют следующие факторы:

- 1) примеси в масле**
- 2) электролит в воде**
- 3) присутствие ко-ПАВ или
других веществ**

Концепция температуры инверсии фаз

Концепция, определила более
количественный подход для оценки
ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ,
стабилизированных НПАВ

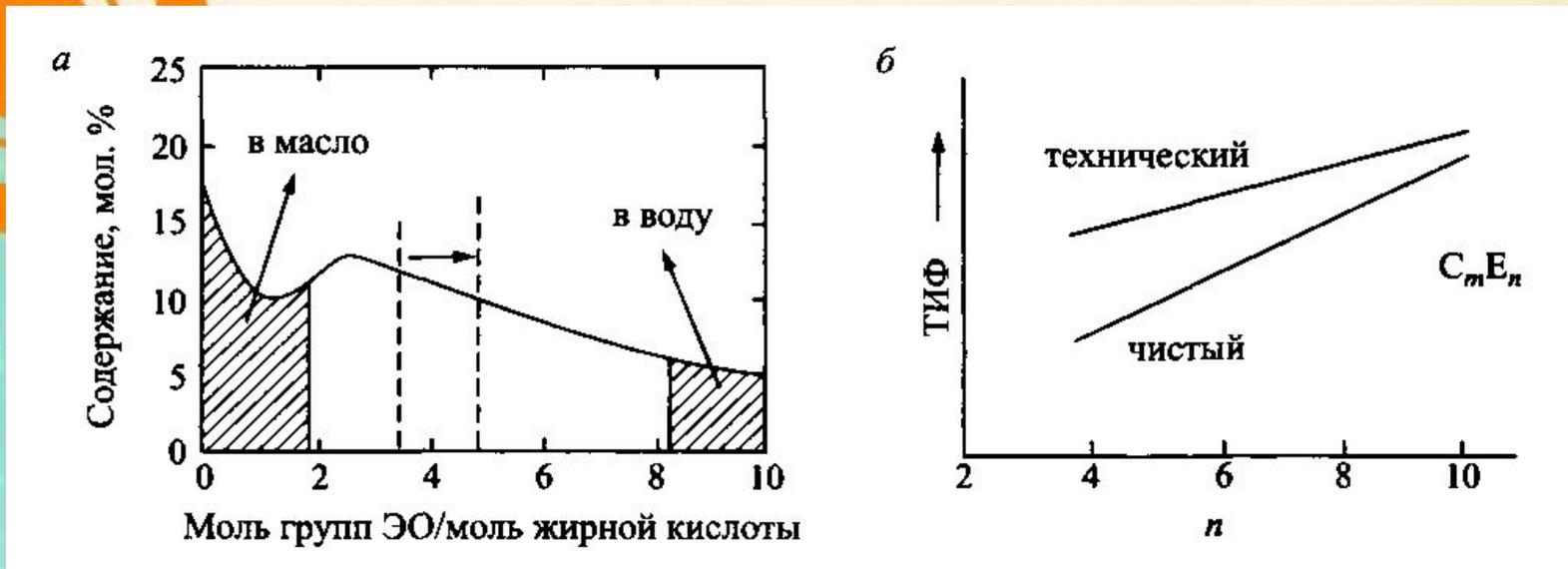
Процедура определения ТИФ:

*Эмульсию масла в воде,
содержащей -5%
неионного ПАВ,
встряхивают при
повышении
температуры*

Температуру, при которой
происходит инверсия фаз
и эмульсия «**масло в
воде**» переходит в
эмульсию «**вода в масле**»
определяют как **ТИФ**
системы

Между ТИФ и числами ГЛБ имеется корреляция!

Увеличение длины полиоксиэтиленовой цепи в НПАВ приводит к увеличению чисел ГЛБ и увеличению ТИФ



Для технических этоксилированных спиртов характерна более высокая температура инверсии фаз, чем для индивидуального ПАВ с той же средней степенью этоксилирования. Разница в ТИФ связана с распределением гидрофильных и гидрофобных фракций в масле и воде. Большая доля ПАВ переходит в масло, а не в воду.

Факторы, влияющие на ТИФ:

1) ***Природа масла.*** Чем менее полярно масло, тем выше ТИФ. Замена бензола на циклогексан в системе масло – вода приводит к увеличению ТИФ этоксилированного нонилфенола с 20 С до 70 С.

2) ***Концентрация электролита и тип соли.*** ТИФ понижается при добавлении большинства солей. Замена дистиллированной воды на 5% раствор NaCl приводит к понижению ТИФ на 10 С.

Зависимость ТИФ от концентрации и типа соли аналогична зависимости, характерной для точки помутнения.



3) *Добавки в масляной фазе.* Добавки, приводящие к увеличению полярности масла, например жирные кислоты или спирты, снижают ТИФ. Добавки, хорошо растворимые в воде (этанол, изопропанол), увеличивают ТИФ.

4) *Соотношение объемов масла и воды.* Можно считать, что точка инверсии фаз индивидуального НПАВ не зависит от соотношения объемов масла и воды в интервале от 0.2 до 0.8.

Подбор эмульгатора методом определения ТИФ

Для эмульгирования выбирают такой эмульгатор, который имеет точку ТИФ **примерно на 40 °С выше** температуры хранения готовой эмульсии, полученной при **одинаковых объемах жидких фаз и 5%-ном содержании НПАВ**

Эмульгирование проводят при температуре **на 2-4 °С ниже ТИФ**

Эмульсию **быстро** охлаждают до температуры хранения, при которой **коалесценция протекает с низкой скоростью**

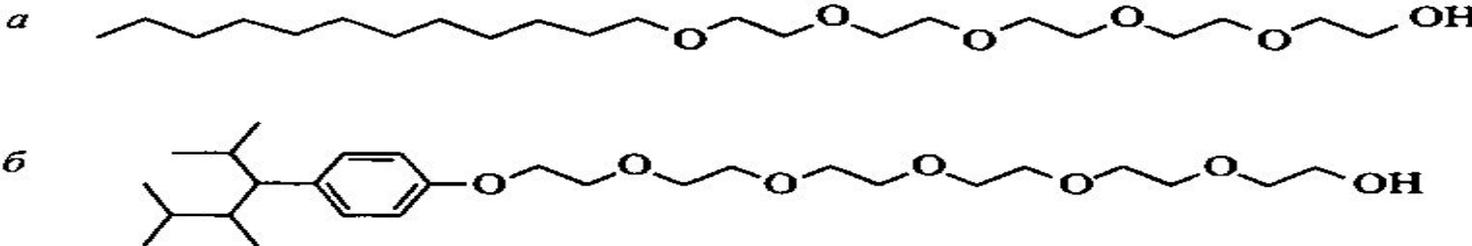
Различные типы неионных ПАВ как эмульгаторы

Этоксигированные алкилфенолы

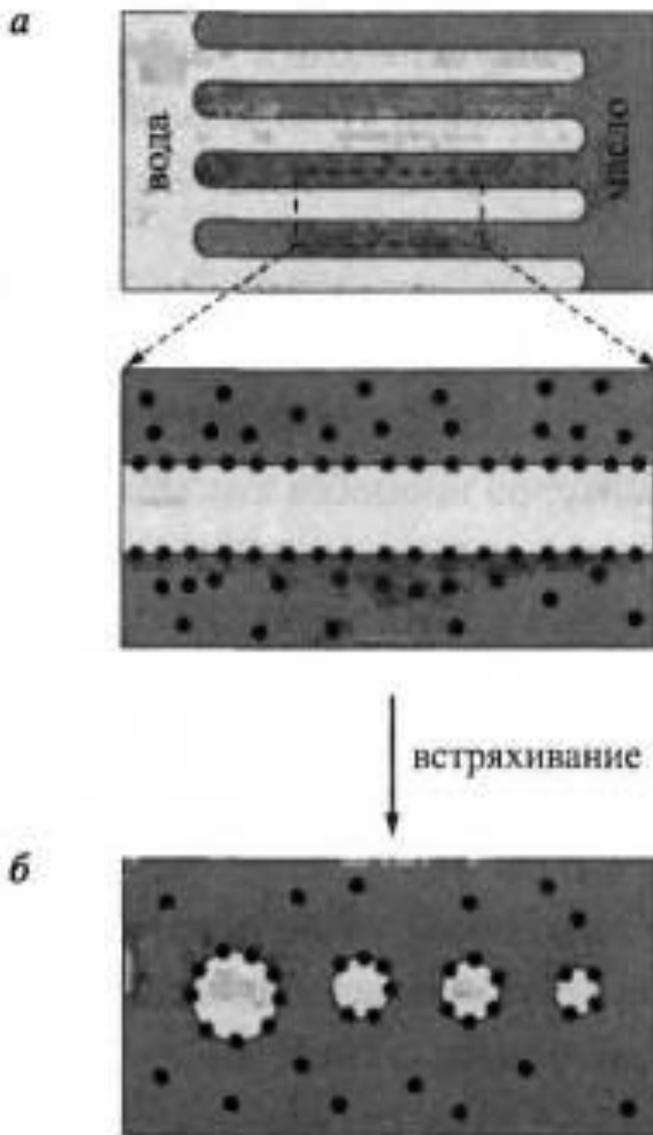
Плохая биоразлагаемость и токсичность в водной среде!

Этоксигированные спирты

Так называемые «спирты *Гербе*» - спирты с длинными боковыми цепями у второго атома углерода, являются перспективным сырьем для получения сбалансированных этоксигированных спиртов



Правило Банкрофта и динамика адсорбции ПАВ



Предсказывает тип образующейся эмульсии в присутствии конкретного ПАВ.

При наложении сдвиговых напряжений на смесь масла и воды межфазная граница масло – вода расширяется с образованием «пальцев» воды в масле и масла в воде (Рис. а). Такая ситуация неустойчива. Если происходит разрыв «пальцев» масла, образуется эмульсия типа м/в, если, наоборот происходит разрыв «пальцев» воды, образуется эмульсия типа в/м. Для стабилизации новых образующихся капель требуется время для диффузии эмульгатора к межфазной границе и его адсорбции на ней.

На схеме представлено образование эмульсии с маслорастворимым стабилизатором.

Рис. Динамическая интерпретация правила Банкрофта: точки изображают молекулы эмульгатора



Оценка физико-химических свойств эмульсий

- 1) Определение стабильности эмульсий разд.2.2.7*
- 2) Определение размера частиц ЭМ*
- 3) Определение реологических свойств ЭМ*