

ЛЕКЦІЯ 15

Мікрогетерогенні системи: 3. Емульсії. 4. Суспензії. 5. Системи із твердим дисперсійним середовищем

3. Емульсії.

Емульсії – вільнодисперсні системи, у яких дисперсійне середовище й дисперсна фаза є рідинами (які не змішуються або змішуються обмежено).

Класифікація емульсій

1. Залежно від **полярності фаз**:

- 1) **прямі** (1-ого роду) – м/в – складаються з полярного дисперсійного середовища – води й неполярної дисперсної фази (масло)
- 2) **зворотні** (2-ого роду) – в/м – неполярне дисперсійне середовище й полярна фаза (вода)

Тип емульсії можна встановити:

- **змішуванням з водою** (метод злиття краплі), якщо емульсія рівномірно розподіляється по всьому об'ємі води, то вода – дисперсійне середовище (емульсія I роду), якщо емульсія не змішується з водою, то емульсія II роду;
- **контрастним фарбуванням фарбою**, розчинної тільки в одній з фаз, і вивченням за допомогою мікроскопа, (якщо використано, наприклад, судан III, добре розчинний у маслі, то для емульсії I роду в поле зору мікроскопа видне незабарвлене тло з жовтими вкрапленнями, для емульсії II роду – навпаки);
- **виміром електропровідності**, прямі емульсії мають високу електропровідність, у зворотних емульсій вона мала.

Емульсію одного типу можна перетворити в емульсію протилежного типу, змінивши природу емульгатора. Це явище одержало назву **обіг емульсій** (обіг фаз в емульсіях). Наприклад, емульсію бензолу у воді, стабілізовану олеатом натрію, легко перетворити в емульсію води в бензолі. Для цього варто додати в емульсію сіль багатовалентного іона (хлористий кальцій). У результаті реакції утвориться нерозчинний у воді олеат кальцію, але який здатний розчинятися в бензолі й стабілізувати зворотну емульсію води в бензолі.

2. Залежно від **концентрації дисперсної фази**

- а) розведені - з $\varphi_{д.ф.} < 1\%$ від об'єму
- б) концентровані $0,1 < \varphi_{д.ф.} < 74\%$
- в) висококонцентровані $\varphi_{д.ф.} > 74\%$

Від концентрації дисперсної фази залежать всі основні властивості емульсій, у першу чергу, стійкість і методи стабілізації.

Трохи незвичайний вибір значення концентрації (74%), що відокремлює концентровані й висококонцентровані емульсії, обумовлений наступними міркуваннями. З математики відомо, що кулі при щільному їхньому упакуванні займають 74% об'єму системи, а інші 26% об'єму доводиться на проміжки між кулями (у випадку емульсій – на дисперсійне середовище). Таким чином, 74% - це об'ємна концентрація, коли крапельки дисперсної фази, щільно притиснуті друг до друга, ще зберігають сферичну форму. При подальшому збільшенні змісту фази крапельки деформуються. при $\varphi_{д.ф.} > 90\%$ утворюються гелі, їх називають **желатинованими**, вони не течуть і не седиментують.

Емульсії широко поширені як у природі, так і в різних промислових галузях. Природними емульсіями є *молоко, вершки, яєчний жовток, молочний сік каучуконосов та ін.* До емульсій відносяться такі продукти харчування, як *майонез, маргарин, кисляк, вершкове масло, соуси*. Багато ліків готують у вигляді емульсій, причому, як правило, усередину приймають *прямі емульсії*, а зовнішні засоби являють собою *зворотні емульсії*.

У хімічній промисловості з емульсіями мають справу при проведенні різних синтезів, емульсії утворюються також в екстракційних апаратах, при процесах

перемішування. Для одержання синтетичних латексів використовується емульсійна полімеризація – полімеризація в краплях дисперсної фази. Емульсії застосовують для одержання пористих органічних *сорбентів, мембран, плівок, покриттів*.

Велика роль емульсій у біологічних процесах. Жири засвоюються організмом тільки у вигляді водної емульсії, оскільки вони не розчинні у воді й можуть піддаватися дії ферментів тільки в емульгованому стані при великій поверхні зіткнення зі шлунковим соком, у якому ці ферменти (*ліпази*) утримуються.

Емульсії широко застосовуються в харчовій, лакофарбовій, фармацевтичній і іншій галузях промисловості.

Одержання: Емульсії, як і будь-які дисперсні системи, можуть бути отримані як **конденсаційними** (конденсація пар, наприклад вуглеводнів, у воді або заміною розчинника), так і **диспергаційними** методами. Частіше одержують емульсії диспергаційними методами.

Стійкість і стабілізація емульсій

1. седиментаційна стійкість визначається їхньою дисперсністю, різницею густин фаз, в'язкістю середовища. Високодисперсні емульсії більше стійкі.
2. Агрегативна стійкість пов'язана з концентрацією дисперсної фази, з числом крапель і частотою їхніх зіткнень. Розведені емульсії можуть існувати досить довго.

Приготовлені без стабілізаторів емульсії **термодинамічно й кінетично нестійкі** й швидко коагулюють. Процес злиття краплі дисперсної фази називають **коалесценцією**. На відміну від коагуляції, коалесценція необоротна. Коалесценція емульсій супроводжується безперервним збільшенням діаметра крапельок дисперсної фази, що в підсумку приводить до втрати системою седиментаційної стійкості й розшаруванню рідин. Коалесценція лежить в основі деемульгування сирих нафт, рафінування рослинних масел у маслоробстві, піногасіння, плівкоутворення при нанесенні лакофарбових покриттів, мікрокапсулювання й інших процесів. Коалесценція крапель води - одна із причин випадання атмосферних опадів (дощу, роси) із хмар і туману.

При тривалому стоянні (навіть термодинамічно стійких) емульсій може відбуватися повне або часткове розшарування фаз. Так, у незбираному молоці при його стоянні утвориться шар вершків - спливають найбільш великі крапельки жиру. Для запобігання цього процесу емульсії (молоко) гомогенізують - пропускають їх через спеціальні пристрої, що диспергують краплі до потрібного розміру.

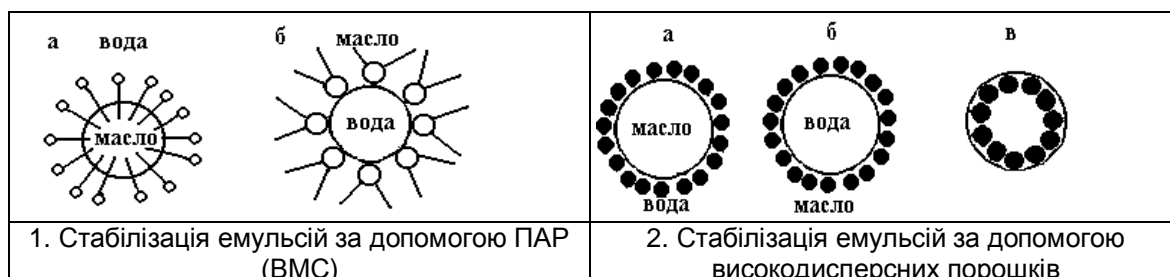
Стійкі емульсії можна одержати тільки в присутності **стабілізаторів (емульгаторів)**. **Емульгатор** адсорбується на міжфазній межі, знижуючи при цьому питому вільну поверхневу енергію; *утворення емульсії того або іншого типу не залежить від співвідношення рідин, узятих для її одержання, і визначається тільки природою емульгатора.*

Емульгатор повинен мати більшу спорідненість до тої рідини, що стане в емульсії дисперсійним середовищем.

Відповідно до **правила Банкрофта**, у системі із двох рідин, що не змішуються, дисперсійним середовищем є рідина, у якій розчинний емульгатор.

Емульгатори

1. розчинні ПАР й ВМС
2. порошки (гідрофільні або гідрофобні)



Механізм стабілізації:

1. гідрофільні емульгатори (ПАР, порошки, що змочуються водою: крейда, гіпс, глини) - стабілізація емульсій прямого типу

Молекули й частки повинні розташовуватися з боку дисперсійного середовища, тобто на зовнішній стороні крапель

2. гідрофобні (краще розчинні в маслі або порошки, які змочуються маслом: графіт, вугілля, сажі, каніфоль) - зворотні емульсії

Ефективної стабілізації сприяє певна дисперсність порошку.

Ефективність будь-якого емульгатора оцінюється по двох показниках:

- 1) стійкість емульсії, стабілізованої даним емульгатором
- 2) по максимальній кількості емульсії, що може бути стабілізована певною порцією емульгатора.

Особливий випадок представляє стабілізація емульсій **високодисперсними порошками**.

Порошки з досить гідрофільною поверхнею (*глина, кремнезем та ін.*) стабілізують *прямі емульсії*. Гідрофобні порошки (*сажа, гідрофобізований аеросил та ін.*) здатні до стабілізації зворотних емульсій. Частки порошку на поверхні крапель емульсій розташовуються так, що більша частина їхньої поверхні перебуває в дисперсійному середовищі. Для забезпечення стійкості емульсії необхідно щільне покриття порошком поверхні краплі. Очевидно, що, **якщо ступінь змочування часток порошку-стабілізатора середовищем і дисперсною фазою сильно розрізняється, то весь порошок буде перебувати в об'ємі фази, що його добре змочує, і стабілізації не відбудеться (мал. 2 в)**. Таким чином, така стабілізація можлива при виборчому змочуванні порошків. Вони повинні краще змочуватися тією рідиною, що стане дисперсійним середовищем.

Деякі емульгатори, особливо **високомолекулярні**, здатні утворювати **структуровану оболонку** навколо часточок дисперсної фази емульсії. Такі емульсії виявляються особливо стійкими, оскільки крім чисто **термодинамічного** тут діє й **структурно-механічний** фактор стабілізації. Так, захищені казеїном частки жиру в молоці являють собою дуже стійку емульсію I роду.

Стабілізації емульсій сприяє мимовільне утворення **ультрамикрогетерогенних** емульсій (*мікроемульсій*) навколо часток. Мікроемульсії (розмір часток 10 - 100 нм) утворюються внаслідок турбулентності в приповерхневих шарах часток основної емульсії. Шари крапельок мікроемульсій виступають у ролі **структурно-механічного бар'єра**, що сповільнює коагуляцію основної емульсії.

Руйнування емульсій. Прямі емульсії, стабілізовані іоногенними емульгаторами, можна зруйнувати додаванням електролітів з полівалентними іонами. Такі електроліти викликають не тільки стиск **ПЕШ**, але й переводять емульгатор у малорозчинну у воді форму. Емульгатор можна нейтралізувати іншим емульгатором, що сприяє утворенню емульсій зворотного типу.

Найбільш **ефективними методами руйнування емульсій** є хімічне руйнування емульгатора за допомогою **ПАР-деемульгаторів**. Вони мають більш високу поверхневу активність, ніж емульгатор, витісняють його з поверхні крапель, але самі деемульгатори стабілізувати емульсії не можуть, оскільки не утворюють механічно міцної плівки на поверхні крапель. Всі речовини, що володіють високою поверхневою активністю, але не утворюють міцних плівок в адсорбційних шарах, є ефективними **деемульгаторами**.

Емульсію можна зруйнувати **підвищенням температури, електричними методами, центрифугуванням, фільтруванням через пористі матеріали**, які змочуються дисперсійним середовищем, але не змочуються речовиною дисперсної фази, і іншими способами.

4. Суспензії.

Суспензіями називаються грубі дисперсії твердих тіл у рідкому дисперсійному середовищі (Т/Ж). Вони надзвичайно широко поширені в природі й мають величезне значення в техніці. Це – *ґрунти*, різноманітні *осадові породи*, серед яких особливе місце займають *глини* й *глинисті сланці*. Суспензії *цементу*, *глини*, *вапна*, *гіпсу* й *алебастру* є проміжними продуктами будівельної індустрії. Частки дисперсної фази суспензій відносно великі, їхні розміри досягають іноді десятих часток міліметра. У зв'язку із цим вони легко седиментують, оскільки броунівський рух і дифузія в таких системах практично не проявляються. Питома поверхня дисперсної фази суспензій не перевищує 10^5 – 10^6 м⁻¹, що істотно знижує, у порівнянні із золями, роль поверхневих явищ у формуванні властивостей такої дисперсної системи.

Частки суспензій у водному дисперсійному середовищі несуть електричний заряд і ПЕШ, здатні сольватуватися. Тому суспензії, подібно золям, можуть бути **агрегативно стійкими** або **астабілізованими**. Коагуляційне агрегування часток суспензії ще більше прискорює процес седиментації, а осади, що утворюються, займають великий об'єм, досить пухкі й добре фільтруються. **Стабілізовані суспензії** осідають повільніше, утворюючи досить міцний осад із щільно впакованих часток. Міцність і щільність осаду є простим і надійним критерієм стабільності суспензій.

Седиментація й пов'язані з нею явища типові для розведених суспензій, у яких частки дисперсної фази не втрачають своєї індивідуальності. Для концентрованих суспензій характерно **коагуляційне структуроутворення**, особливо для частково астабілізованих систем. Добавки стабілізаторів (електролітів у низьких концентраціях, **ПАР**, розчинних **ВМВ**) розріджують такі суспензії й надають їм властивості розведених.

Гранично концентровані суспензії – пасту. Висока концентрація дисперсної фази унеможлиблює вільну седиментацію часток; всі частки системи поведуться, як один величезний агрегат. Порушення структури при дії зовнішніх сил дозволяє надавати тілу бажану форму, що залишається після припинення дії деформуючої сили. Стабілізація часток не тільки не руйнує структуру паст, але навіть сприяє **структуроутворенню**. Дія стабілізаторів на структурно-механічні властивості концентрованих і гранично концентрованих суспензій пов'язане з утворенням **сольватних оболонок** – їхнє злиття викликає додаткове структурування паст.

Одержання суспензій: Грубодисперсні суспензії отримують методами механічного диспергування. Тонкі суспензії зазвичай одержують конденсацією з пересичених рідких розчинів, заміною розчинника або охолодженням реакційної системи.

Руйнування суспензій:

- механічні методи: засновані на відділенні речовини дисперсної фази від дисперсійного середовища, можливою завдяки седиментаційній нестійкості суспензії. Для цього використовують різні пристрої: відстійники, фільтри, центрифуги. Механічні методи руйнування використовуються, як правило, на завершальному етапі, коли агрегативна стійкість суспензій уже відсутня або значно знижена.

- термічні методи: засновані на зміні температури суспензії.

1) заморожування суспензій з наступним їхнім відштовхуванням;

2) висушування суспензій (по суті, їхнє концентрування).

Ці методи вимагають великих енергетичних витрат і як правило, не використовуються в промислових масштабах, коли потрібно зруйнувати великі об'єми суспензій.

- хімічні методи (реагентні): засновані на використанні хімічних реагентів. Хімічна дія реагентів може бути різною, але ціль одна - понизити агрегативну стійкість суспензії, тобто знищити потенційний бар'єр коагуляції. Залежно від факторів стійкості, які реалізувалися в даній суспензії, і стабілізаторів, які в ній були присутні, підбирають необхідні хімічні реагенти.

Для ефективного руйнування суспензії треба попередньо з'ясувати її фактор стійкості.

5. Системи із твердим дисперсійним середовищем

Системи із твердим дисперсійним середовищем і газовою дисперсною фазою – Г/Т часто називають **твердими пінами**. **Природна** тверда піна – **пемза** (абразив для полірування й шліфування, у будівельній справі для виготовлення **пемзобетону**). Зі штучних твердих пін можна вказати **піноскла й пінобетони** – будівельні й ізоляційні матеріали; мала щільність, мала теплопровідність і досить більша міцність, обумовлена їхньою ніздрюватою структурою й міцністю дисперсійного середовища. Штучні губчаті матеріали, виготовлені на основі полімерів (**мікропориста гума, пінопласти**).

Системи Т/Т с твердим дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою. До цього класу колоїдних і мікрогетерогенних систем відносяться деякі фарбовані **дорогоцінні й напівдорогоцінні камені, кольорові стекла, емалі, багато мінералів, гірські породи, деякі сплави**.

Кольорові стекла являють собою звичайні силікатні стекла, що містять незначні домішки колоїдно диспергованої речовини, що надає склу колір. Наприклад, рубінове скло містить у вигляді дисперсної фази високодисперговане золото. Вміст золота в рубіновому склі коливається від 0,01% (рожеве скло) до 0,1% (яскраво-червоне скло), а розмір часток становить 4 – 30 нм, рідко перевищуючи 150 нм.

Менш дорогі стекла з тим же рубіновим фарбуванням можуть бути отримані диспергуванням (замість золота) таких металів, як срібло, селен, мідь. Скла інших кольорів можна одержати при сплаві скла з іншими речовинами.

Емалі, склоподібні непрозорі речовини, наносять у розплавленому стані на металеві або керамічні поверхні, щоб додати їм гарний вид або більшу стійкість до дії хімічних факторів. Вони являють собою також силікатні стекла, у яких утримуються частки пігментів, що надають емалям непрозорість і колір. Як такі пігменти можуть використовуватися окисли й солі, наприклад SiO_2 , TiO_2 , фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Гірські породи. Колоїдна або мікрогетерогенна структура багатьох вулканічних порід пояснюється тим, що різні компоненти магми при її застиганні виділяються у вигляді кристаликів і утворюють дисперсну фазу. **Осадкові породи** мають колоїдну структуру внаслідок того, що утворюються при осіданні в континентальних або морських водах дрібних часток кремнезему, глинистих мінералів, гумусових речовин, гідроокису заліза, панцирів діатомових водоростей. У свою чергу гірські породи є матеріалом, з якого в результаті вивітрювання й розмивання в природі утворюються аерозолі й ліозоли.

Відомі **тверді золі сірки** в дисперсійних середовищах різного хімічного складу. Серед них варто назвати **ультрамарин**, відому акварельну фарбу й один з пігментів лакофарбової промисловості, що являє собою високодисперсні тверді золі сірки в силікатній масі.

Із природних твердих золів відома пофарбована в синій колір кам'яна сіль. Середовищем служить кристал NaCl , дисперсною фазою Na . Такі ж золі були отримані й штучно шляхом насичення сухих кристалів NaCl парами Na . Колір синтетичних твердих золів натрію досить розрізняється (жовтий, зелений, синій, фіолетовий і т.д).

Гетерогенні сплави. Важливими системами Т/Т є сплави, до яких належить більшість технічних металів. Залежно від умов одержання сплав може мати будову, що відповідає **молекулярному розчину, колоїдній системі й грубодисперсійній системі**. Наприклад, у сталі ми зустрічаємося з усіма переходами від істинного розчину (**аустеніт**) через колоїдні розчини (**мартенсит**) аж до мікрогетерогенних систем (**перліт**). У чавуні дисперсною фазою є частки вуглецю, розміри яких близькі до колоїдних.

Створення: колоїдні й мікрогетерогенні системи із твердим дисперсійним середовищем зазвичай утворюються **методом конденсації** з розплаву. При охолодженні розплаву, що представляє собою гомогенну систему, виділяється дисперсна фаза, що і залишається розподіленою у вигляді часток того або іншого розміру в затверділій системі **Пінопласти** в промисловості одержують іншим способом. У полімер вводять **пороутворювач**, при нагріванні він виділяє газ, який може залишатися в полімері у вигляді дрібних замкнутих пухирців або утворювати в ньому звивисті незамкнуті пори.