

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙ ТА ПІН

Електронний методичний посібник
для студентів спеціальностей:
102 Хімія, 114 Середня освіта. Хімія,
226 Фармація, промислова фармація

ОДЕСА
ОНУ
2023

УДК 544.77
К61

Укладачі:

О. О. Стрельцова, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

А. Ф. Тимчук, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

В. В. Менчук, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рецензенти:

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету
хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 2 від 19.10.2022 р.*

К61 **Колоїдно-хімічні** властивості емульсій та пін [Електронний ресурс] : електрон. метод. посіб. для студентів спец. 102 Хімія, 114 Середня освіта. Хімія, 226 Фармація, промислова фармація / уклад.: О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, В. В. Менчук. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. – 43 с. – 0,9 МБ.

Методичний посібник складено відповідно до програми дисципліни «Колоїдна хімія» для студентів ВНЗ, містить розділ, присвячений вивченню властивостей дисперсних систем, а саме емульсій та пін. Посібник містить також теоретичні уявлення, практичну частину та питання для самостійного контролю, дозволяє студентам більш детально вивчити особливості систем, що мають рідке дисперсійне середовище та знаходять широке використання в промисловості, медицині, фармації та побуті.

Навчально-методичний посібник може бути використаний для студентів спеціальностей Фармація, промислова фармація, Хімія, Біологія.

УДК 544.77

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЕМУЛЬСІЇ ТА ЕМУЛЬСІЙНІ ПЛІВКИ.....	6
1.1. Основні поняття та визначення.....	6
1.2. Класифікація емульсій.....	7
1.3. Принципи та методи одержання емульсій.....	9
1.4. Техніка руйнування емульсій.....	11
1.5. Агрегативна стійкість емульсії та природа емульгатора.....	11
1.6. Обернення фаз емульсій.....	15
1.7. Практичне значення емульсій та емульгування.....	15
1.8. Емульсійні плівки.....	16
РОЗДІЛ 2. ПІНИ ТА ПІННІ ПЛІВКИ.....	17
2.1 Структура пін.....	17
2.2 Методи одержання пін.....	18
2.3. Властивості пін.....	19
2.4. Піноутворююча здатність розчинів.....	20
2.5. Руйнування пін.....	21
2.6. Стійкість пін.....	22
2.7. Практичне значення пін.....	24
РОЗДІЛ 3. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....	25
3.1. Лабораторні роботи за темою: емульсії.....	25
<i>Лабораторна робота 1. Одержання емульсій шляхом</i> <i>зниження розчинності та самовільного диспергування.....</i>	25
<i>Лабораторна робота 2. Одержання концентрованої</i> <i>емульсії шляхом диспергування.....</i>	26
<i>Лабораторна робота 3. Одержання висококонцентрованої</i> <i>емульсії, визначення її типу та об'ємної концентрації.....</i>	26
<i>Лабораторна робота 4. Обернення фаз емульсії.....</i>	28

<i>Лабораторна робота 5. Вивчення стійкості емульсій, стабілізованих емульгаторами різної природи.....</i>	29
<i>Лабораторна робота 6. Вивчення кінетики коалесценції за часом життя крапель.....</i>	30
<i>Лабораторна робота 7. Дисперсний аналіз емульсій методом мікроскопування.....</i>	32
3.2. Лабораторні роботи за темою: піни.....	36
<i>Лабораторна робота 1. Вивчення стійкості пін.....</i>	36
<i>Лабораторна робота 2. Вивчення швидкості синерезису пін.....</i>	37
<i>Лабораторна робота 3. Вивчення стійкості пін в залежності від різних факторів.....</i>	38
Контрольні питання.....	41
ЛІТЕРАТУРА.....	42

ВСТУП

Колоїдна хімія є важливою природничою дисципліною у системі вищої хімічної та фармацевтичної освіти. Дозволяє студентам отримати поняття про дисперсний стан речовини, поверхневі явища в дисперсних системах, колоїдно-хімічні властивості окремих класів дисперсних систем, що знаходять широке використання. Важливим завданням колоїдної хімії є створення передумов для виготовлення нових високоефективних колоїдних систем, у тому числі емульсійних та пінних, промислового та фармацевтичного призначення. Саме тому поглиблене вивчення деяких розділів колоїдної хімії є необхідним для професійної, наукової та творчої діяльності фахівців у галузі хімії, фармації, біології.

Методичний посібник складено відповідно до програми курсу колоїдної хімії для студентів та аспірантів хімічних факультетів університетів, для студентів фармацевтичного, медичного, біологічного профілю, а також як допоміжний матеріал для широкого кола наукових робітників, зайнятих у різних областях науки й виробництва, зв'язаних з використанням дисперсних систем і поверхневих явищ.

ЕМУЛЬСІЇ ТА ЕМУЛЬСІЙНІ ПЛІВКИ

1.1. Основні поняття та визначення

Гетерогенна дисперсна система, яка утворюється двома взаємно нерозчинними або малорозчинними рідинами, називається емульсією.

Емульсії широко розповсюджені у природі (нафта, сік рослин та ін.) і можуть бути виготовлені штучним шляхом (ліки, маргарин, косметичні креми та ін.).

Умови, які необхідні для утворення емульсій, такі самі, як для отримання колоїдних систем з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем. В системі повинен бути присутній стабілізатор, який в цьому випадку називається емульгатором. Емульсії тим седиментаційно стійкіші, чим ближчі густини обох фаз.

Відмінною особливістю не дуже концентрованих типових емульсій є сферична форма крапель, що обумовлена рідким агрегатним станом дисперсної фази. Як правило, дисперсність ліофобних емульсій значно нижча дисперсності золів з твердою дисперсною фазою.

Від типових ліофобних емульсій треба відрізнити критичні – ліофільні емульсії. Однак не завжди вдається провести чітку межу між ними. Критичні емульсії – це системи, які звичайно утворюються з двох рідин, що обмежено змішуються (наприклад, анілін та вода) при температурах, близьких до критичних температур змішування. Поверхневий натяг на межі поділу фаз стає малим (~ 10 мДж /м²), теплового руху молекул вже достатньо для диспергування однієї рідини в іншій. Внаслідок такого диспергування утворюється дуже тонка і термодинамічно стійка емульсія, для існування якої не треба додавати емульгатор. Іншими надзвичайними властивостями критичної емульсії є можливість її існування лише в дуже малому інтервалі температур та непостійність складу частинок дисперсної фази: крапельки критичної емульсії увесь час утворюються в системі і негайно зникають, нагадуючи в цьому відношенні асоціати, що утворюються в рідині внаслідок флуктуації густини.

1.2. Класифікація емульсій

Звичайні ліофобні емульсії класифікують або за характером полярності дисперсної фази та дисперсійного середовища, або за концентрацією дисперсної фази у системі.

Згідно з першою класифікацією відрізняють емульсії неполярної або слабкополярної рідини у полярній (наприклад, емульсія масла у воді) – емульсії першого роду, або прями, та емульсії полярної рідини у неполярній (наприклад, вода в маслі) – емульсії другого роду, або зворотні. Емульсії першого роду позначають м/в, де під літерою «м» розуміють масло або іншу неполярну рідину, а під літерою «в» – воду або іншу полярну рідину. Емульсії другого роду позначають відповідно через в/м.

До особливого класу відносять емульсії рідких металів (ртуті, галію) у воді, оскільки в цьому випадку і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище поведуть себе як полярні рідини.

Тип емульсій визначається шляхом визначення властивостей її зовнішньої фази. Для цього або визначають здатність емульсій до змочування гідрофобної поверхні, або перевіряють можливість емульсії розводитися водою, або визначають її електричну провідність. Якщо емульсія не змочує гідрофобну поверхню, розводиться водою та має порівняно високу електричну провідність, то це емульсія типу м/в, якщо, навпаки, – то це емульсія типу в/м.

Згідно з другою класифікацією емульсії поділяють на розведені, концентровані та висококонцентровані або желатиновані. Останні близькі за структурою та властивостями до пін, і тому їх інколи називають піноутвореними емульсіями.

До розведених емульсій відносять емульсії, які містять до 0.1 % за об'ємом дисперсної фази. Типовим прикладом таких емульсій може бути емульсія автомобільного мастила в конденсаті, що утворюється при роботі парових машин. Треба підкреслити, що термін «розведені емульсії» є умовним тому, що до розведених емульсій відносять не просто емульсії з малою концентрацією дисперсної фази, що отримані, наприклад, розведенням концентрованих емульсій, а системи, які

мають характерні властивості. Розведені емульсії утворюються без введення до системи спеціальних емульгаторів, діаметр їх крапель близький до розміру колоїдних частинок, тобто складає близько 10^{-7} м. Як показав дослід, краплі цих емульсій несуть електричний заряд, який виникає внаслідок адсорбції іонів неорганічних електролітів, які присутні у середовищі в малих кількостях.

Розведені емульсії підпорядковуються правилу Шульце-Гарді і схожі з ліофобними золями.

До концентрованих емульсій відносять емульсії з порівняно значним вмістом дисперсної фази: до 74 % за об'ємом дисперсної фази. Цю концентрацію часто вказують як максимальну для емульсій цього класу тому, що вона у випадку монодисперсної емульсії відповідає максимально можливому об'ємному вмісту недеформованих крапель незалежно від їх розміру. Для полідисперсних емульсій вказана межа є умовною, тому що в таких емульсіях маленькі крапельки можуть розташовуватися між великими. Через те, що концентровані емульсії звичайно отримують методом диспергування, то розмір їх крапель відносно великий і складає 0.1-1 мкм та більше. Такі краплі добре видно у звичайний мікроскоп. Тобто концентровані емульсії можна віднести до мікрогетерогенних систем.

Крапельки концентрованих емульсій здійснюють броунівський рух тим інтенсивніше, чим менший їх розмір і седиментують тим скоріше, чим більша різниця між густиною дисперсної фази та дисперсійного середовища. Якщо дисперсна фаза має меншу густину, чим середовище, то відбувається оборотна седиментація, тобто краплі дисперсійного середовища піднімаються на поверхню системи. Агрегативна стійкість концентрованих емульсій може бути обумовлена різними причинами.

До висококонцентрованих або желатинованих емульсій відносять емульсії з вмістом дисперсної фази вище, ніж 74 % за об'ємом дисперсної фази. Особливістю таких емульсій є взаємне деформування крапель дисперсної фази, внаслідок чого вони здобувають форму багатогранників (поліедрів), розділених тонкими

плівками – прошарками дисперсійного середовища. Така емульсія при розгляданні в мікроскоп нагадує бджолині соти. Внаслідок щільної упаковки крапель висококонцентровані емульсії не здібні до седиментації та мають механічні властивості, які схожі з властивостями гелів.

1.3. Принципи та методи одержання емульсій

Емульсії одержують методами:

- диспергування (емульгування) одної рідини в іншій у присутності поверхнево–активної речовини (ПАР), яка відноситься до третьої або четвертої групи за класифікацією П. О. Ребіндера;
- конденсації, коли для пересиченої пари будь-якої рідини характерне осадження крапель у центрах конденсації, які є у системі (природні або штучні).

Для одержання емульсій методом диспергування використовують:

- механічне диспергування дисперсної фази в дисперсійному середовищі, для чого використовують спеціальні емульгатори, змішувачі, колоїдні млини (млин Плаусона);
- ультразвукове диспергування, для чого використовують ультразвукові диспергатори, де електрична енергія за допомогою п'єзоелектричного осцилятора перетворюється в ультразвукові коливання. Ультразвукове емульгування дає можливість одержання концентрованої емульсії (~30 % за об'ємом дисперсної фази) без використання емульгаторів;
- електричне диспергування (електрогідравлічний ефект), ефект емульгування досягається за рахунок дії електричних сил.

Інколи одержані тим чи іншим методом грубі емульсії гомогенізують у спеціальних гомогенізаторах, що приводить до зниження діаметру крапель емульсії до ~0.2 мкм та підвищення їх агрегативної стійкості.

При емульгуванні відбувається утворення крапель дисперсної фази в дисперсійному середовищі та їх стабілізація в результаті адсорбції на їх поверхні емульгатора. Крім того, в системі проходить коалесценція крапель і вони не мають необхідну стійкість, яка відповідає готовій емульсії.

Тип емульсії залежить від співвідношення об'ємів рідин: рідина, якої більше, стає дисперсійним середовищем. Коли об'ємний вміст двох рідин однаковий, то за П. О. Ребіндером, при диспергуванні утворюються дві емульсії – пряма та зворотна, але виживає з них та, яка має більш високу стійкість до коалесценції крапель до наступного розшарування. Співвідношення стабільності прямої та зворотної емульсії та тип емульсії в такому випадку визначаються природою доданого емульгатора.

Емульсії можна одержати й самовільним диспергуванням («самоемульгування рідини»). Це можливо, наприклад, коли на межі двох рідких фаз при взаємодії двох речовин, кожна з яких розчиняється в одній з фаз, утворюється поверхнево-активна сполука, що приводить до зниження поверхневого натягу та самодовільного диспергування. ПАР, що використовують при самодовільному диспергуванні, не можна розглядати як типові емульгатори, тому що вони повинні бути в таких кількостях, коли відбуваються зміни об'ємних властивостей фаз.

Самовільне емульгування грає важливу роль в процесах, які пов'язані з переварюванням та засвоєнням їжі живим організмом. При попаданні, наприклад, в органи травлення жиру спочатку відбувається самодовільне диспергування жиру під впливом ПАР (холієвих кислот), які є у жовчному міхурі, потім одержана високодисперсна емульсія всмоктується крізь стінки шлунку.

На результати емульгування впливають умови проведення емульгування – співвідношення фаз, температура та ін.

1.4. Техніка руйнування емульсій

Процеси руйнування емульсій близькі за природою та механізмом протікання до процесів руйнування пін. В розчинених емульсіях відбувається седиментація крапель: до верху – при меншій густині дисперсної фази або до низу – при більшій густині дисперсної фази. Для зменшення швидкості седиментації необхідно якомога більше диспергувати емульсію. Це частіше роблять в гомогенізаторах.

На процес седиментації може накладатися агрегування крапель емульсії, що називають *флокуляцією*. Флокуляція веде до збільшення ефективного розміру агрегатів, які осідають, і швидкість їх осідання збільшується.

Процеси коалесценції більш характерні для концентрованих емульсій, де вони визначають час існування емульсій до розшаровування фаз.

У високодисперсних (розведених і концентрованих) емульсіях із значною швидкістю може йти збільшення середнього розміру крапель внаслідок протікання процесів ізотермічної перегонки.

Для руйнування емульсій використовують різні методи: введення поверхнево-активних деемульгаторів, які можуть виштовхнути емульгатор (стабілізатор) з поверхні крапель; хімічне зв'язування емульгатора; зміна рН та електролітного складу середовища для прямих емульсій; дія на емульсії електричним полем, ультразвуком, теплом.

1.5. Агрегативна стійкість емульсії та природа емульгатора

Емульсії агрегативно нестійкі через надлишок енергії на міжфазній поверхні. Це проявляється у довільному утворенні агрегатів крапель, які об'єднуються (коалесценція). Це може привести до повного руйнування емульсії та розділення її на два шари, один з яких відповідає рідині, що є дисперсною фазою, а інший – рідині дисперсійного середовища.

Агрегативну стійкість емульсії характеризують або швидкістю розшарування емульсії, або часом існування окремих крапель у контакті одна з одною чи з міжфазною поверхнею.

За першим методом визначають об'єм дисперсної фази (чи дисперсійного середовища), який був відшарований за певний час з моменту приготування емульсії, та виражають його у відсотках від об'єму емульсії. Замість об'єму можна користуватися висотою шару однієї з фаз. На основі отриманих експериментальних даних будують кінетичну криву (графік залежності об'єму (висоти) рідини, що відшарована, від часу відшарування), яка характеризує стійкість емульсії.

Якщо кількість виділеної фази при руйнуванні емульсії пропорційна часу, то стійкість емульсії можна характеризувати часом її існування τ . Цей час можна знайти за рівнянням

$$\tau = H/V, \quad (1)$$

де H – висота стовпа емульсії, м; V – швидкість виділення фази, м/с.

Час життя краплі емульсії визначають за часом існування краплі у міжфазній поверхні (реєструється час, який проходить з моменту утворення краплі до моменту її коалесценції з відповідною фазою).

На агрегативну стійкість емульсії впливають природа і кількість емульгатора. Емульгаторами можуть бути різні за природою речовини: поверхнево-активні речовини, високомолекулярні сполуки та порошки.

Здатність емульгатора забезпечувати високу стійкість емульсії будь-якого типу визначається будовою молекул ПАР та енергією їх взаємодії з полярним чи неполярним середовищем. Гідрофільні емульгатори краще розчиняються у воді і тому утворюють емульсії типу м/в, а гідрофобні (чи олеофільні) емульгатори краще розчиняються в органічній фазі – емульсії типу в/м (правило Банкрофта).

Для кількісного опису здатності ПАР до стабілізації емульсій прямого та зворотного типів найбільше розповсюдження отримала

напівемпірична характеристика – гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) молекул ПАР.

Числа ГЛБ для молекул ПАР можна визначити за груповими числами, які були емпірично знайдені та наведені у відповідній літературі, за рівнянням:

$$\text{ГЛБ} = \sum_i n - \sum_i m + 7, \quad (2)$$

де n – число гідрофільних груп кожного виду, m – число гідрофобних груп кожного виду; 7- найменше число груп $-\text{CH}_2-$ в молекулі ПАР, які проявляють поверхневу активність.

Великі значення ГЛБ мають гідрофільні ПАР – стабілізатори прямих емульсій; малі – характерні для олеофільних ПАР – стабілізаторів зворотних емульсій.

Число ГЛБ є співвідношенням гідрофобності вуглеводневого радикалу та гідрофільності полярної групи молекул ПАР, для емульгаторів треба, щоб обидві частини були досить яскраво виражені.

Більш складним для експериментального визначення і більш чітким є гідрофільно-олеофільне співвідношення (ГОС), що було запропоноване Кругляковим для характеристики емульгуючої здатності ПАР.

Ця величина дорівнює співвідношенню роботи адсорбції з вуглеводневої W_0 та з водної W_B фаз, які дорівнюють зміні стандартних хімічних потенціалів при переході молекул ПАР з об'єму відповідної фази в поверхневий шар:

$$W = - \Delta \mu_0^{(s)} = \mu_0^{(s)} - \mu_0,$$

$$\text{ГОС} = W_0/W_B = - \Delta \mu_0^{(0)} / \Delta \mu_0^{(B)} \quad (3)$$

Стабілізуюча дія для іоногенних ПАР (мил та милоподібних речовин) на емульсії типу м/в пояснюється двома різними факторами стійкості.

Перший фактор – електричний заряд, що виникає на поверхні крапель емульсії завдяки адсорбції іонів ПАР і утворення подвійного електричного шару, який обумовлює стійкість емульсії.

Другий фактор – структуровані гелеподібні шари емульгатора, що утворюються на поверхні крапель емульсії, які мають високу

структурну в'язкість і міцність. Цей фактор є значним для концентрованих емульсій.

Стійкість емульсій типу в/м визначається структурно-механічними властивостями поверхні крапель емульсії, дією електричних сил відштовхування у випадку не дуже концентрованих емульсій, тепловим рухом та взаємним відштовхуванням вуглеводневих радикалів (тобто фактором, який має ентропійний характер).

Стійкість емульсій типу м/в, стабілізованих неіоногенними ПАР, можна пояснити утворенням гідратного шару, який проявляє розклинювальний тиск, чи здійснює броунівський рух.

Емульгуюча дія ПАР тим ефективніша, чим краще збалансовані полярні та неполярні частини молекули емульгатора з обома фазами емульсії. Дифільна молекула доброго емульгатора повинна мати однакову спорідненість до полярних та неполярних середовищ. Збалансованість молекул емульгатора визначається довжиною вуглеводневого радикалу та спорідненістю полярної групи до води. Емульгатори, в молекулі яких дія полярної частини превалює над дією неполярної та які краще розчиняються у воді, утворюють емульсії першого роду, і навпаки – емульгатори, у яких дія неполярної групи молекули превалює над дією полярної групи та які краще розчиняються у вуглеводнях, утворюють емульсії другого роду. Емульгуючу дію високомолекулярних речовин (желатина, казеїн, полівиніловий спирт та ін.) можна пояснити ентропійним фактором.

Тверді емульгатори повинні бути достатньо високодисперсними порошками, які утворюють на поверхні крапель захисні плівки з високою механічною міцністю, так звані емульсії Пікерінга (броньовані емульсії). Тверді порошки можуть вибірково змочуватися як полярною, так і неполярною рідинами, що утворюють емульсію. До таких порошоків відносяться глини, гіпс, сажа та ін.

Стабілізуюча дія порошоків можлива при їх обмеженому вибіркового змочуванні, тобто при кінцевому крайовому куті θ більш 0 , але менш 180° . Порошки мають здатність до стабілізації тієї фази, яка гірше вибірково змочує частинки, тоді як більш споріднена фаза є

дисперсійним середовищем. Якщо твердий емульгатор краще змочується водою, утворюється емульсія типу м/в, і навпаки – якщо краще змочується неполярним вуглеводнем утворюється емульсія типу в/м. Стійкість емульсії визначається утворенням на частинках твердого емульгатора або подвійного електричного шару, або достатньо товстої сольватної оболонки. Стабілізація емульсії твердим емульгатором можлива тільки за умов, що розмір частинок порошку менший за розміром крапель емульсії.

1.6. Обернення фаз емульсій

Явище обернення фаз характерне для емульсій. При введенні в емульсію в умовах інтенсивного перемішування великої кількості ПАР, емульсія може обертатися, тобто, дисперсна фаза стає в ній дисперсійним середовищем, а дисперсійне середовище – дисперсною фазою. Таке саме явище спостерігається і при введенні в емульсію речовин, здатних змінювати природу емульгатора. Зворотність емульсії в певних умовах може бути спричинена і тривалою механічною дією. Так, наприклад, збивання вершків веде до отримання масла.

Досліди під мікроскопом показали, що при оберненні фаз краплі дисперсної фази спочатку розтягуються, перетворюються в плівки, а потім утворені плівки охоплюють дисперсійне середовище першої емульсії, яка внаслідок цього стає дисперсною фазою. В результаті нерівномірного розподілення емульгатора в різних мікроділянках системи, при оберненні фаз можуть виникати так звані множинні емульсії, в яких, наприклад, краплі масла емульсії першого роду вміщують в собі найменші краплі води.

1.7. Практичне значення емульсій та емульгування

Природні та штучні емульсії знаходять широке застосування у фармацевтичній, нафтопереробній, хімічній, текстильній, автомобільній галузях. Це природна нафта, латекси, бітуми,

консистентні змазки, емульсії промислового та фармацевтичного призначення. Емульсії знайшли широке застосування у фармацевції як мазі, лікарські препарати, у сільському господарстві – як суміші для боротьби зі шкідливими рослинами, у парфумерії – як креми, пасти.

Велике значення емульсії знаходять у житті людини. Жири є необхідною складовою частиною харчування, але вони нерозчинні у водному середовищі, яке складає основу життєдіяльності організму. Тому організм добре засвоює тільки емульговані жири. При введенні речовини до організму доцільно використовувати прямі емульсії, а при введенні лікарських препаратів крізь шкіру (мазі) – емульсії зворотного типу, оскільки шкіра непрониклива до води і розчинених у ній препаратів.

Миюча дія мила та подібних йому засобів також заснована на процесі емульгування забруднень жироподібного характеру.

Емульгування має місце при зневодненні сирової нафти, виробництві нафтопродуктів та очистці нафтових ємкостей, при отриманні асфальтових сумішей та переробці натурального каучуку, виробництві кінофотоматеріалів, виготовленні консистентних мастил та охолоджуючих рідин, що використовуються при обробці металів, а також в ряді інших технологічних процесів.

1.8. Емульсійні плівки

Стабілізовані плівки вуглеводнів у водному середовищі – ізольовані емульсійні плівки – є прості та найбільш близькі за природою моделі біологічних мембран, які утворені сумішшю природних водо- та маслорозчинних ПАР – білків та ліпідів. Електрична провідність таких мембран різко підвищується при додаванні будь-яких біологічно-активних ПАР. Наприклад, введення до зовнішнього водного середовища ліпідної мембрани малих кількостей антибіотика валіноміцина призводить до підвищення електричної провідності мембрани на п'ять порядків. Разом з цим, мембрана стає проникливою для іонів калію та водню, але не пропускає через себе іони натрію. Вивчення властивостей таких

мембран дозволяє моделювати ряд важливих біологічних процесів, наприклад, проходження нервового імпульсу в живих організмах.

2. ПІНИ ТА ПІННІ ПЛІВКИ

2.1. Структура пін

Піна – дисперсія газу (найчастіше повітря) в рідинному або твердому середовищі, яка являє собою типову дисперсну систему.

Піни, в яких дисперсійним середовищем є тверда речовина, утворюються при твердінні розчинів чи розплавів, насичених будь-яким газом. Рідкі чи тверді плівки, що розділяють бульбашки газу, утворюють у сукупності плівчастий каркас, який є основою піни.

Піни з рідким дисперсійним середовищем найбільш цікаві для описання процесів, які в них перебігають, і вони більш розповсюджені у практиці.

Структура пін визначається співвідношенням об'ємів газової та рідкої фаз; в залежності від цього співвідношення комірки піни можуть мати сферичну або багатогранну (поліедричну) форму. Комірки піни приймають форму, яка близька до сферичної, у тому випадку, коли об'єм газової фази перевищує об'єм рідини не більш ніж в 10-20 разів. У таких пінах плівки бульбашок мають відносно велику товщину. Комірки пін, для яких співвідношення об'ємів газової та рідкої фаз складає декілька десятків і сотень, розділені дуже тонкими рідкими плівками; їх комірки уявляють собою багатогранники.

Плато сформулював геометричні правила, які визначають структуру піни.

1. В кожному ребрі багатогранника-комірки збігаються три плівки, кути між якими однакові і дорівнюють 120° . Ребра багатогранників характеризуються потовщеннями, які утворюють трикутник у поперечному перетині. Ці потовщення називаються каналами Плато-Гіббса. Вони уявляють собою взаємозв'язану систему та пронизують увесь каркас піни.
2. В одній точці збігаються чотири канали Плато, які утворюють однакові кути в $109^\circ 28'$. Коли рідина стікає з бульбашок піни

поперечний перетин каналів Плато зменшується, внаслідок чого виникає градієнт капілярного тиску.

2.2. Методи одержання пін

Піни, як і інші дисперсні системи, можна одержати двома методами: диспергаційним та конденсаційним.

При диспергаційному методі піна утворюється в результаті інтенсивного сумісного диспергування піноутворюючого розчину та повітря. Технологічно диспергування здійснюється при проходженні потоку газу крізь шар рідини; при дії пристроїв, що рухаються на рідину в атмосфері газу; при дії рідини, що рухається на перегородку; при ежектуванні повітря течією розчину, що рухається.

Конденсаційний метод одержання пін заснований на зміні параметрів фізичного стану системи, яка приводить до пересичення розчину газом. До цього методу належить одержання пін внаслідок хімічних реакцій та мікробіологічних процесів, які супроводжуються виділенням газоподібних продуктів.

Перенасичення розчину газом, і внаслідок цього спінювання, проходить при створенні зниженого тиску в апараті з розчином при підвищенні температури розчину (при випаровуванні розчинів, дистиляції та ін.), при введенні в розчин речовин, які зменшують розчинність газів.

Механізм утворення бульбашки піни складається з формування адсорбційного шару на міжфазній поверхні газоподібного чи пароподібного включення в рідкому середовищі, що містить ПАР. Швидкість формування цього шару визначається швидкістю дифузії молекул ПАР з глибини розчину до поверхні включення, при виході бульбашки на поверхню розчину вона оточується подвійним шаром орієнтованих молекул.

Процес піноутворення складний, тому що на нього сумісно впливають фізико-хімічні, фізико-технічні та інші фактори. Численність змінних параметрів, вплив яких не завжди можна

враховувати, практично виключає можливість строгого математичного опису процесів, що відбуваються.

Піни, як і ліозолі, неможливо одержати шляхом самодовільного диспергування тому, що на межі з газом поверхневий натяг не може змінюватися до необхідного значення.

2.3. Властивості пін

В даний час немає і не може бути універсального критерію визначення піноутворення, який би однозначно оцінював усі системи в будь-яких умовах.

Основні властивості, що характеризують пінну систему:

1. Піноутворююча здатність розчину (спінювання) – це кількість піни, яка визначається її об'ємом (в мл) чи висотою стовпа (в мм), що утворюється з постійного об'єму розчину при зберіганні даних умов певний час.

2. Кратність піни β – визначається співвідношенням об'єму піни ($V_{\text{п}}$) і об'єму рідини ($V_{\text{р}}$), з якої вона утворилася.

$$\beta = V_{\text{п}} / V_{\text{р}} = (V_{\text{г}} + V_{\text{р}}) / V_{\text{р}}, \quad (4)$$

де $V_{\text{г}}$ – об'єм газу в піні.

Для «вологих» пін, які мають сферичні бульбашки газу, що розділені товстими прошарками, $\beta < 10$; для «сухих» пін з тонкими прошарками – стінками поліедричних замкнених, заповнених газом комірок, β досягає 1000.

3. Стабільність (стійкість піни) – це її здатність зберігати загальний об'єм, дисперсний склад і перешкоджати витіканню рідини (синерезису). Вона визначає час, протягом якого повністю руйнується стовп піни і на поверхні рідини з'являється вільне дзеркало. Періодом напіврозпаду піни називається час зменшення стовпа піни у два рази ($\tau_{1/2}$).

4. Дисперсність піни характеризується середнім розміром бульбашки, розподілом бульбашок за розміром чи поверхнею поділу розчин – газ в одиниці об'єму піни. На дисперсність пін впливають фізико-хімічні властивості розчину (поверхневий натяг, в'язкість,

концентрація піноутворювача та ін.), засіб змішування фаз, конструкція генератора піни чи технологічного апарату, а також режим проведення процесу, в якому утворюється піна.

2.4. Піноутворююча здатність розчинів

Піни майже завжди бувають трикомпонентними системами і складаються з речовини, газу і речовини стабілізатора-піноутворювача. Піноутворювачем має бути речовина, яка знижує міжфазний натяг на межі рідина - газ і забезпечує механічний захист поверхні. Піноутворювач адсорбується на міжфазній поверхні, його адсорбція визначається рівнянням

$$\Gamma = - C/(RT) \cdot (d\sigma/dC), \quad (5)$$

де Γ – адсорбція, поверхневий надлишок піноутворювача; C – об'ємна концентрація; σ – поверхневий натяг; R – універсальна газова стала; T – температура.

До типових піноутворювачів у випадку водних пін належать такі ПАР, як спирти, жирні кислоти, мила та милоподібні речовини, білки, сапонін та ін.

Стійкість пін залежить від природи та концентрації піноутворювача. Встановлено, що при використанні ПАР у якості піноутворювачів з ростом їх молярної маси стійкість пін підвищується до визначної межі, при подальшому збільшенні, вона знижується. Стійкість пін збільшується і з підвищенням концентрації істинно-розчинених ПАР (низькомолекулярних), які відносять до піноутворювачів першого роду.

Колоїдні ПАР та білки відносяться до піноутворювачів другого роду. Вони також, як і піноутворювачі першого роду, підвищують стійкість пін при зростанні концентрації. Це пояснюється підвищенням міцності структури піни із зростанням концентрації піноутворювача – витікання рідини знижується. Піноутворююча здатність іоногенних ПАР істотно вища, ніж неіоногенних, що пов'язано з більшою швидкістю утворення адсорбційних шарів.

2.5. Руйнування пін

Піна є агрегативно нестійкою системою. Нестійкість піни пояснюється надлишком поверхневої енергії, яка пропорційна поверхні поділу фаз рідина - газ.

Руйнування піни відбувається внаслідок процесів:

- 1) витікання міжплівкової рідини (синерезис);
- 2) дифузії газу між бульбашками;
- 3) розриву індивідуальних плівок піни.

Який з цих процесів буде переважати, залежить від багатьох факторів. У пінах високої кратності («сухих») та пінах, що одержали з в'язких рідин, процес витікання проходить важко, і руйнування піни обумовлене дифузією газу. Піни, які мають відносно товсті рідкі прошарки, містять значну кількість рідини і руйнуються внаслідок витікання рідини. Плівки стають тоншими, проходить дифузія газу та розрив плівок.

Витікання рідини. Витікання рідини з пін відбувається по каналах Плато-Гіббса під дією сил тяжіння та капілярних сил.

Великий вміст ПАР в розчині впливає на кінетику витікання рідини з піни: зменшується швидкість витікання рідини та збільшується час витікання. Згідно з Кругляковим і Таубе час витікання рідини з піни можна характеризувати часом витікання половини об'єму рідини - $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = V_0 / \omega_0, \quad (6)$$

де V_0 – початковий об'єм рідини у піні, віднесений до одиниці площі поперечного перетину стовпа піни; ω_0 – початкова швидкість витікання рідини з піни, яку розраховують за рівнянням

$$1/V = k/2 + 1/\tau \omega_0, \quad (7)$$

де V – об'єм рідини, який витік з піни до моменту часу τ та віднесений до одиниці площі поперечного перетину стовпа піни; k – стала швидкості синерезису піни.

Дифузія газу. Згідно з рівнянням Лапласа тиск у бульбашках повітря обернено пропорційний радіусу бульбашки. Тиск у бульбашках піни не однаковий тому, що піни практично завжди

полідисперсні. Різниця тиску в бульбашках обумовлює дифузію газу з області високих тисків (малі бульбашки) до області низьких тисків (великі бульбашки). Швидкість дифузії пропорційна різниці тиску в середині бульбашок: $p_1 - p_2 = 2\sigma (1/r_1 - 1/r_2)$ при $r_1 < r_2$.

Руйнування плівок. Плівка піни при досягненні критичної товщини руйнується. Механізм руйнування товстих та тонких плівок неоднаковий. Згідно з уявленнями Шелудко розрив плівки обумовлено утворенням на поверхні плівки викривлених ділянок. На товсту ділянку плівки діють капілярний тиск, який виникає в ній, та негативний розклинювальний тиск, який спрямований протилежно капілярному тиску, що відновлює товщину плівки.

За теорією руйнування чорних плівок, що була розроблена Дерягіним, спочатку проходить двовимірне розтягування плівки, внаслідок чого утворюється дірка, і плівка розривається.

Руйнування піни можна зробити хімічним способом (шляхом введення в систему речовин, які мають високу поверхневу активність), механічним або фізичним.

2.6. Стійкість пін

Стійкість пін можна пояснити різними факторами: дією ефекту Гіббса, існуванням у плівці високої поверхневої в'язкості (кінетичний фактор стійкості) або особливих механічних властивостей (структурно-механічний фактор стійкості) та існуванням у приповерхневому шарі плівки гідратних або подвійних електричних шарів, які перешкоджають її витонченню (термодинамічний фактор стійкості).

Стабільність плівок за Гіббсом, пояснюється виникненням локальних різниць поверхневого натягу під впливом механічних або термічних збурювань, що приводить до розтягування плівки. Поверхневий натяг розтягнутої плівки підвищується, тому що збільшення поверхні плівки приводить до зменшення концентрації ПАР у поверхневому шарі. Локальна різниця поверхневих натягів у

плівці обумовлює виникнення потоку молекул ПАР в адсорбційному шарі у бік більш низької концентрації – до розтягнутої частини плівки.

На основі уявлень Плато Ребіндером і Дерягіним розроблена структурно-механічна теорія стійкості пін. На поверхні розчинів мил або милоподібних речовин утворюються високов'язкі адсорбційні шари, які мають гелеподібну будову, що розповсюджується у глибину розчину за рахунок дифузії. Ці шари, з одного боку, роблять повільним перебіг рідини в плівці, а з другого – надають плівці піни високу структурну в'язкість та механічну міцність.

Однак, структурно-механічний фактор стійкості, як і кінетичний, не завжди дає можливість пояснити причини стабільності пін. Дослідження Дерягіна дозволили виявити термодинамічну рівновагу між капілярним тиском та силами відштовхування, які є функцією товщини плівки, що забезпечують стабільність пін.

Розклинювальний тиск має місце у плівці з поверхнями поділу, що рухаються. Розклинювальний тиск – це надлишок тиску тонкого шару рідини, який перешкоджає витонченню шару під впливом зовнішніх сил.

Розклинювальний тиск Π (h) у плівці товщиною h у рівновазі дорівнює:

$$\Pi(h) = p_2 - p_1, \quad (8)$$

де p_2 і p_1 – відповідно тиск на тонкий шар з боку фаз, між якими він знаходиться, та тиск всередині фази, з якої утворився тонкий шар.

Негативний розклинювальний тиск має місце в тяжінні шарів, а при відштовхуванні шарів, він позитивний. При невиконанні рівняння тонкий шар стовщується чи витончується, в залежності від знаку розклинювального тиску. У плівці, що обмежена з обох боків газом, розклинювальний тиск визначається різницею капілярних тисків відповідно до рівняння Лапласа.

Якщо піни стабілізовані за допомогою іонних ПАР, причиною розклинювального тиску є відштовхування подвійних електричних шарів, утворених іонами піноутворювача в розчині з обох поверхонь плівки.

Таким чином, існує декілька факторів, які пояснюють стійкість пін і тому не може бути єдиної теорії стійкості пін. Причини існування пін, які одержані з різними піноутворювачами і в різних умовах, можуть бути різними.

2.7. Практичне значення пін

Піни знаходять різноманітне застосування в промисловій та фармацевтичній практиці. Піни широко застосовують у процесах флотації руд металів та твердого палива. Для утворення піни з метою підвищення ефективності процесу використовують піноутворювачі (наприклад, соснове масло), які підвищують дисперсність бульбашок повітря, роблять стійкою піну у флотаційних машинах. Пінна флотація частинок мінералів діє внаслідок їх адгезії до бульбашок повітря, які підіймаються на поверхню розчину разом з частинками, потім пінний продукт видаляється.

У хімічній промисловості використовують ефективні пінні апарати для проведення процесів в газорідних системах: абсорбції, десорбції, випаровуванні, конденсації, очистки газів, охолодження газів та рідин. Піни сприяють очистці поверхні від будь-яких забруднень.

У текстильній промисловості піни використовуються в процесі прання тканин.

Піни застосовують для гасіння пожеж. Дія пін у даному випадку полягає в охолодженні гарячих предметів водою, яка міститься у піні, а також у припиненні доступу кисню до них. Піна завжди знаходиться зверху, тому дуже ефективна при гасінні горючих рідин. Для пін, які утворюються в інших вогнегасниках, піноутворювачем є лакричний екстракт, солодовий поросток (відходи пивоварного виробництва), лужні солі сульфонафтоєвих кислот.

Піни забезпечують нормальний технологічний процес в кондитерському виробництві.

Піни використовуються в медицині, фармації та косметології, вони можуть містити активні фармацевтичні інгредієнти, мають легку

консистенцію і легко вбираються. Вони мають різну дію: охолоджують, зволожують, заспокоюють уражені ділянки шкіри.

3. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

3.1. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА ТЕМОЮ: ЕМУЛЬСІЇ

Лабораторна робота 1. Одержання емульсій шляхом зниження розчинності та самовільного диспергування

Мета роботи: Сформувати вміння та навички необхідні для одержання емульсії масла у воді (м/в) різними способами.

Порядок виконання роботи

1. Одержання емульсії шляхом зниження розчинності (метод заміни розчинника)

1.1. 0,5 мл рослинної олії розчиняють в 5 мл ацетону і при інтенсивному перемішуванні вливають отриманий розчин в склянку з дистильованою водою у кількості 200 мл.

1.2. 1 мл гасу розчиняють у 5 мл етилового спирту. Одержаний розчин при інтенсивному перемішуванні додають до 100 мл дистильованої води.

1.3. Готують 1 % розчин автомобільного мастила в ацетоні. У невелику колбу вливають 30 мл дистильованої води і по краплям додають 0,5 мл розчину, інтенсивно струшують вміст колби.

2. Одержання емульсії типу м/в шляхом самовільного диспергування

У хімічну склянку наливають 100 мл дистильованої води. Окремо готують розчин, який містить 3 мл касторової олії (чи будь-якої іншої), 25 мл 95 % етилового спирту, 0,1 г масла та 0,1 г камфори. Одержаний розчин за допомогою капіляру поступово вливають у воду. При цьому олія самовільно диспергується і утворює стійку емульсію.

Лабораторна робота 2. Одержання концентрованої емульсії шляхом диспергування

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для одержання стійких концентрованих емульсій, та порівняти методи перервного і безперервного струшування.

Порядок виконання роботи

1. Змішують 1 мл рослинної олії з 10 мл води. При цьому утворюється грубодисперсна емульсія, яка швидко розшаровується. До утвореної емульсії додають 1 мл 2 % розчину аніонної ПАР (олеат натрію, алкілсульфат натрію) та інтенсивно струшують.
2. До 10 мл води додають 1 мл олеїнової кислоти та струшують. Утворюється нестійка емульсія. Для підвищення стійкості емульсії додають 1 мл 10 % розчину лугу і знов струшують.
3. У дві пробірки вливають по 2 мл бензину, додають по 8 мл 1 % розчину ПАР (олеат натрію, алкілсульфат натрію). Вміст першої пробірки безперервно струшують 5-10 хв. Вміст другої пробірки струшують 1 хв та залишають на 30 с, повторюють це декілька разів. Порівнюють, в якій пробірці швидше утворюється емульсія, пояснюють, чому це діється.

Лабораторна робота 3. Одержання висококонцентрованої емульсії, визначення її типу та об'ємної концентрації

Мета роботи: Сформувати вміння і навички необхідні для одержання висококонцентрованої емульсії та визначити її тип.

Порядок виконання роботи

1. В градуйований циліндр об'ємом 100 мл додають 100 мл 1 % розчину олеату натрію. Емульговану рідину (гас, вазелінова олія), підфарбовану суданом III, додають з бюретки по краплям вдовж стінок циліндру. Розчин перемішують рівномірним зворотно-поступовим рухом дротової спіралі.

Перемішування та швидкість подачі емульгованої рідини здійснюють таким чином, щоб забезпечити безупинне диспергування,

щоб рідина не збиралася на поверхні емульсії. Коли об'єм доданого гасу або вазелінової олії досягне 10 мл, утворену емульсію розглядають під мікроскопом. Далі продовжують додавати рідину з бюретки, доки остання порція (~0,5 мл) не буде емульгуватися.

Записуючи об'єм (V) рідини, емульгованої 1 мл емульгатору, розраховують об'ємну концентрацію (C_{об}) утвореної емульсії за формулою:

$$C_{об} = (V / (V + 1)) \cdot 100 \% \quad (1)$$

2. Одержання 99 % емульсії бензену у воді

У конічну колбу об'ємом 200 мл додають 1 мл 1 % розчину олеату натрію у воді та 3 мл бензену. Суміш у колбі інтенсивно перемішують маятнікоподібним рухом. Утворюється стійка емульсія, в яку вливають 3 мл бензену, знову перемішують і так далі. Наступну порцію додають після повного емульгування попередньої. Всього вливають 99 мл бензену. Краплю емульсії розглядають під мікроскопом.

3. Одержання 92 % емульсії води у бензені.

Роблять насичений розчин олеату магнію в бензені. В колбу об'ємом 200 мл наливають 5 мл цього розчину, додають 1 мл 5 % розчину олеату натрію та 4 мл води. Після інтенсивного перемішування одержують стійку емульсію, потім порціями по 2 мл додають ще 50 мл води. Кожна наступна порція додається після повного емульгування попередньої. Після кожних 10 мл води додають 1 мл 5 % розчину олеату натрію, оскільки при додаванні тільки олеату магнію емульсія не буде стійкою і розшаровується при наявності води.

4. Визначення типу емульсії

Для визначення типу емульсій, отриманих будь-яким способом (за вибором викладача), використовують наступні методи:

1) Метод заміщення. Краплю емульсії і краплю води поміщають поряд на предметне скло. Нахиляють скло так, щоб краплі доторкнулися одна до одної. Якщо вони зілляються, то дисперсійним середовищем в емульсії є вода (утворюється емульсія типу м/в). Якщо

вони не зілляються – дисперсійним середовищем в емульсії є олія (утворюється емульсія типу в/м).

2) На фільтрувальний папір наносять краплю емульсії. Крапля емульсії м/в одразу утворює на фільтрувальному папері жирову пляму. Крапля емульсії в/м не утворює пляму.

3) До пробірки з 10 мл води додають декілька крапель емульсії та струшують. Емульсія м/в розподіляється рівномірно в рідині. Емульсія в/м залишається у вигляді крапель на поверхні.

4) Метод фарбування. Емульсію наливають у дві пробірки. В першу пробірку додають декілька крупинок барвника (судан III), який розчиняється в олії. В іншу пробірку додають барвник метиленовий синій, який розчиняється у воді. Емульсія м/в фарбується у синій колір і не розчиняє судан III. Емульсія в/м фарбується у червоний колір і не розчиняє метиленовий синій. Краплю фарбованої емульсії слід розглянути під мікроскопом та замалювати, визначивши, що фарбується барвником – дисперсна фаза чи дисперсійне середовище.

Лабораторна робота 4. Обернення фаз емульсії

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для одержання емульсії, визначити тип емульсії; провести обернення фаз емульсії і вивчити залежність типу емульсії від співвідношення емульгаторів.

Порядок виконання роботи

В колбу об'ємом 50 мл вливають 6 мл бензену і 4 мл 5 % розчину олеату натрію та інтенсивно струшують. Можна одержати емульсію будь-яким іншим способом, приведеним вище. Визначають тип утвореної емульсії одним з методів, запропонованих у роботі 3.

До утвореної емульсії додають краплями 0,05 М розчин магнію хлориду, декілька хвилин струшують вміст колби. Знову визначають тип емульсії та проводять її обернення. Емульсію можна знову обернути у вихідну (емульсію м/в), додаючи олеат натрію. Останню можна ще раз обернути в емульсію типу в/м, додаючи бензен, який містить 1% розчин магнію хлориду.

Для визначення залежності типу емульсії від співвідношення емульгаторів в пробірку до 2 мл олії (за вибором викладача) додають 2 мл води та 1 мл 0,1 М розчину лугу. Суміш струшують і залишають. Потім в інші 16 пробірок вливають по 2 мл олії та води і додають з бюретки послідовно різні кількості 0,1 М розчину кальцію хлориду, 0,1 М розчину лугу (див. таблицю). Визначають тип емульсії у кожному випадку і заповнюють таблицю. Пояснюють явища, які спостерігають.

Таблиця 1

Оберненість фаз емульсій

0,1 М NaOH, мл	0,1 М CaCl ₂ , мл			
	0,25	0,5	0,75	1,0
1		в/о		
2		О		
3		м/в		
4		м/в		

О – оберненість фаз емульсії при даному співвідношенні доданих електролітів.

**Лабораторна робота 5. Вивчення стійкості емульсій,
стабілізованих емульгаторами різної природи**

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для одержання емульсії, які стабілізовані різними емульгаторами і вивчити стійкість їх за часом повного або половинного виділення масляної фази.

Порядок виконання роботи

Одержують емульсію типу м/в методом механічного диспергування за допомогою роздрібнювача тканин РТ-1 (міксер). Дисперсною фазою може бути вазелінова олія, рослинна олія, гас, бензен, 70 % розчин ТБФ у гасі, насичені вуглеводні (C₆-C₁₀). Співвідношення фаз м/в беруть 1:3. У якості емульгаторів використовують наступні речовини: діоксид кремнію (SiO₂), діоксид титану (TiO₂), розчин олеату натрію та ін. В робочу ємкість міксера

послідовно вливають воду, олію, потім додають наважку емульгатору. Час емульгування не менше, ніж 5 хв. Для приготування емульгаторів, порошки оксидів розтирають у фарфоровій ступці і методом змучування відмежовують дрібно-дисперсну фракцію. Для цього наважку порошку (5-10 г) енергійно струшують у 100 мл води і після півгодинного відстоювання зливають у фарфорову чашку. Потім воду випаровують. Для приготування емульсії порошки оксидів беруть у кількості 40-50 мг/л в розрахунку на водну фазу. Утворену емульсію переливають у градуйований циліндр і періодично (через 2-3 хв) фіксують об'єм відшарованої олії. Цей об'єм відносять в % до загального об'єму системи. Будують графік залежності $V = f(\tau)$.

Про стійкість емульсії роблять висновок за часом τ , що необхідний для її повного розшарування. У випадку утворення стійкої емульсії визначають $\tau^{1/2}$, тобто час, необхідний для виділення половини олії.

Лабораторна робота 6. Вивчення кінетики коалесценції за часом життя крапель

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для одержання емульсії масла у воді та вивчити кінетику коалесценції крапель емульсії, обрати оптимальну концентрацію емульгатора.

Порядок виконання роботи

Готують емульсії м/в або в/м з різним вмістом емульгатору будь-яким способом, що були запропоновані в попередніх роботах (за вибором викладача). Як органічну фазу можна обрати бензен, гас, насичені вуглеводні (C_6-C_{10}), рослинну олію. У якості емульгатору можна використовувати олеат натрію з початковою концентрацією 10-20 г/л в розрахунку на водну фазу. Для дослідів обирають 5-6 концентрацій емульгатору.

Метод заснований на визначенні часу життя краплі (τ) емульсії на плоскій межі поділу фаз до коалесценції цієї краплі спорідненою фазою. У склянки наливають рідину з більшою густиною, а потім обережно нашаровують іншу рідину. У шприц набирають рідину, яка

буде утворювати краплю. Потім на кінчику голки обережно роблять краплю, поміщують її на межі поділу (рис. 1) та визначають час існування краплі від моменту її контакту з поверхнею до моменту злиття з однією з фаз. Для одержання вірогідних даних слід визначати час життя не менше 50 крапель у кожному з дослідів (для кожної концентрації емульгатора).

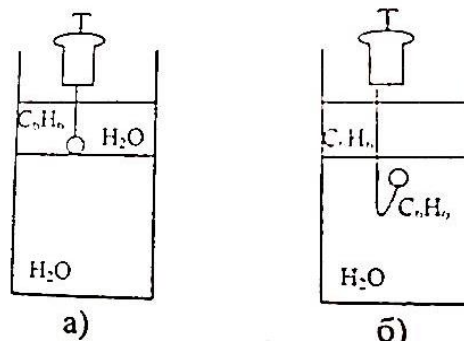


Рис. 1. Вимірювання часу життя крапель емульсії: а) масла у воді; б) води в маслі; (густина води більша за густину органічної рідини)

За даними експерименту будують криві розподілу (рис. 2)

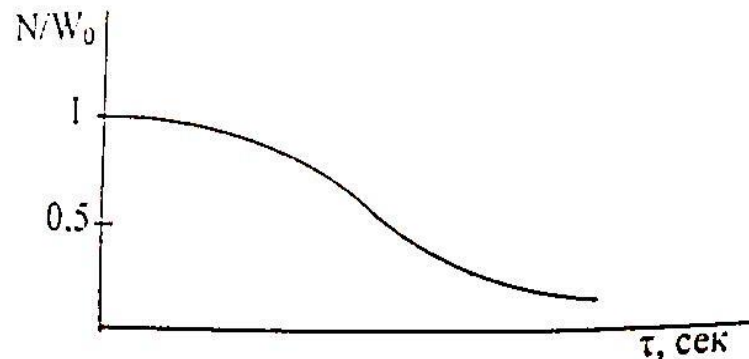


Рис. 2. Залежність частки крапель, що не коалесцирують, від часу життя крапель емульсії

N_0 – число усіх крапель, використаних в досліді; N – число крапель, які не коалесцирують за час τ .

Порівнюючи отримані експериментальні криві стійкості крапель від змінного фактору (концентрації емульгатора), визначають, при якій з обраних концентрацій емульгатора емульсія є найбільш стійкою.

Лабораторна робота 7. Дисперсний аналіз емульсій методом мікроскопування

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для одержання емульсії масла у воді, визначити середній розмір крапель дисперсної фази та функцію розподілу їх за розміром.

Порядок виконання роботи

Дисперсний аналіз проводять безпосередньо вимірюючи краплі під мікроскопом, в окуляр якого вставлена мікрометрична сітка. Кожний поділ сітки відповідає певній довжині об'єкта (X), який можна бачити у мікроскоп. Користуючись мікрометричною сіткою, рахують число крапель одного розміру у полі зору. Звичайно, усі краплі, діаметр яких відповідає одному й тому ж числу цілих поділів сітки, вважають краплями однакового розміру.

$$\Delta r = 1/2 X \quad (2)$$

Приготування препарату для мікроскопування

Емульсію готують будь-яким із запропонованих у методичних вказівках способом. Достатньо дрібні краплі, які знаходяться у рідкому середовищі, рухаються. Для полегшення рахунку крапель до 1 мл розігрітого розчину желатину додають при змішуванні 1-2 краплі емульсії. 1-2 краплі зробленого препарату поміщають на предметне скло та обережно накривають покривним склом, попередньо промивши його. Предметне скло з препаратом розташовують в об'єктив мікроскопу та рахують краплі. Об'єктив і окуляр обирають так, щоб отримати найкраще збільшення для рахунку. В полі зору повинно знаходитися не більше 20-30 крапель, в протилежному випадку рахувати важко.

За даними табл. 2 визначають ціну поділу шкали мікрометричної сітки (мкм), яка необхідна для визначення розмірів крапель.

Ціна поділу шкали мікрометричної сітки в залежності від збільшення мікроскопу

Окуляр	Загальне збільшення для об'єктиву		Ціна поділу шкали, мкм	
	8x	40x	8x	40x
7x	56	280	21,7	4,3
10x	80	400	17,0	3,3
15x	120	600	14,0	3,0

Мікрометрична шкала поділяє поле зору на 100 квадратів зі стороною в 5 поділів. Звичайно, дрібних крапель існує більше, ніж великих, тому великі краплі рахують всім полем зору, а дрібні – тільки в певній частині поля зору. Краплі, які діаметром менш, ніж 1 поділ, рахують у 16 центральних квадратах (на 16/100 поля зору); від 1 до 2 поділів – у 36 центральних квадратах (36 / 100 поля зору). Загальне число дрібних крапель у всьому полі зору, визначається рахунком на усі 100 квадратів. Краплі рахують у тому квадраті, де знаходиться їх центр. Якщо центр краплі лежить за межами сітки, її не рахують. Результати вимірювань заносять у табл.3.

Для одержання вірогідного результату аналізу в кожному полі зору повинно бути не менше ніж 15-20 крапель. Рахунок ведуть, поки загальна кількість крапель, які мають більше ніж по 5 крапель в одній групі, не складе 99 % від загального числа крапель. Експериментальні дані математично обробляють і будують інтегральну та диференціальну криві розподілу. В основу розрахунку може бути покладено або число крапель даного розміру, або об'єм крапель дисперсної фази, або їх маса, або поверхня поділу фаз.

Результати рахунку числа крапель у полі зору мікроскопу

Число цілих поділів, які укладаються в діаметрі краплі,	Підраховане число крапель						Кількість крапель у всьому полі зору, N
	1 поле	2 поле	3 поле	4 поле	5 поле	6 поле	

1. *Визначення функції розподілу числа крапель дисперсної фази за радіусами.* Розраховують радіуси крапель кожної фракції, користуючись ціною поділу шкали мікрометричної сітки. Середній радіус у фракції:

$$r = x/2 (n + 1/2), \quad (3)$$

де x – ціна поділу шкали мікрометричної сітки при даному збільшенні, мкм; n – число поділів шкали, в якому укладається крапля.

Потім визначають відсотковий вміст крапель кожної фракції по відношенню до їх загальної кількості:

$$Q = N/(\sum N \cdot 100), \quad (4)$$

де N – число частинок даної фракції; $\sum N$ – сумарне число частинок. Результати обчислень заносять в табл. 4.

Таблиця 4

Дані для побудови інтегральної кривої розподілу крапель за радіусами

Число цілих поділів, які укладаються в діаметрі краплі	Радіус крапель, r , мкм	Кількість крапель даної фракції, N	Відсотковий вміст фракції, Q , %	Зростаючий сумарний вміст крапель, $Q_0 + Q_1 + \dots$ %
0	r_0			
1	r_1			
2	r_2			
і т.д.		$\sum N =$	$\sum Q = 100\%$	

За даними табл. 4 будують інтегральну (сумарну) криву розподілу $Q = f(r)$, для чого на осі ординат відкладають відсотковий вміст крапель Q_0 , потім $Q = Q_0 + Q_1$ і т. д. Аналогічно на осі абсцис відкладають значення від найменшого радіуса до найбільшого.

Еквівалентний радіус, який відповідає максимальному числу крапель певного розміру в даній системі, знаходять з диференціальної кривої розподілу, для будови якої опрацьовують інтегральну криву через однакові інтервали радіусів, які обираються довільно (наприклад $\Delta r = 2$ мкм, число відрізків Δr повинно бути не менше 8-10); будують ординати до перетину з інтегральною кривою і знаходять значення ΔQ

– приросту відсоткового вмісту частинок у зворотному інтервалі радіусів Δr . Одержані дані заносять в табл. 5.

Будують графік залежності $\Delta Q / \Delta r = f(r)$. Для цього відкладають на осі абсцис значення еквівалентних радіусів r , а на осі ординат – функцію розподілу $\Delta Q / \Delta r$, будують прямокутники, взявши за їх основу однакові інтервали радіусів Δr , а за висоту - $\Delta Q / \Delta r$. З'єднавши плавною кривою середини верхніх основ прямокутників, отримують диференціальну криву розподілу, за допомогою якої можна визначити r_{\max} – найбільш вірогідний радіус частинок, у даній дисперсній системі.

Таблиця 5

Дані для побудови диференціальної кривої розподілу

r , мкм	Δr , мкм	ΔQ , %	$\Delta Q / \Delta r$
2	2		
4	2		

2. *Визначення функції розподілу об'єму крапель дисперсної фази за радіусами.* Розраховують радіус крапель кожної фракції, потім об'єм однієї краплі:

$$v = 4/3 \pi r^3 = 4,189 r^3, \quad (5)$$

та загальний об'єм крапель даної фракції:

$$V = v N, \quad (6)$$

де v – об'єм однієї краплі радіуса r , мкм; N – число крапель даної фракції.

Далі визначають відсотковий вміст об'єму крапель даної фракції по відношенню до їх загального об'єму:

$$Q = V / (\sum Q \cdot 100), \% \quad (7)$$

Одержані результати вносять у табл. 6.

За даними табл. 6 будують інтегральну і диференціальну криві розподілу.

Таблиця 6

Число поділів, які укладаються у діаметрі краплі	Радіус крапель, r , мкм	r^3 , мкм ³	Об'єм однієї краплі, V , мкм ³	Кількість крапель даної фракції, N	Загальний об'єм крапель даної фракції, V , мкм ³	Відсотковий вміст фракції, Q , %	Зростаючий сумарний вміст, $Q_0+Q_1+\dots\%$

3.2. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА ТЕМОЮ: ПІНИ

Лабораторна робота 1. Вивчення стійкості пін

Мета роботи: Сформуванати вміння та навички, необхідні для одержання пін, і визначити стійкість пін у залежності від концентрації та природи піноутворювача.

Порядок виконання роботи

У циліндр ємкістю 250 мл з притертою пробкою наливають 50 мл водного розчину ПАР (катионної, аніонної або неіоногенної) з концентрацією, яку задає викладач. Розчин струшують 30 с і залишають. Визначають об'єм піни і вмикають секундомір. Визначають зміну об'єму піни у часі, дані заносять у таблицю. Вимірювання припиняють після повного руйнування піни, яка утворилася. Дослід повторюють кілька разів. Розчин розводять двічі та знову повторюють дослід. Розбавлення проводять, поки піноутворювач не буде давати стійку піну після струшування. Усі вимірювання заносять у табл. 7.

Таблиця 7

Залежність об'єму піни від концентрації піноутворювача

Концентрація піноутворювача							
C_1		$C_2 = C_1/2$		$C_3 = C_2/2$		$C_4 = C_3/2$	
час, с	об'єм піни, мл	час, с	об'єм піни, мл	час, с	об'єм піни, мл	час, с	об'єм піни, мл

За даними таблиці будують три графіки: графік залежності зміни об'єму піни у часі (для двох – трьох концентрацій); графік залежності максимального об'єму піни, яка утворилася, від концентрації піноутворювача; графік залежності стійкості піни (час існування піни) від концентрації піноутворювача.

Лабораторна робота 2. Вивчення швидкості синерезису пін

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для одержання пін, та визначити швидкість синерезису пін, стабілізованих різними ПАР. Розрахувати константу швидкості синерезису піни.

Порядок виконання роботи.

Готують 0,005 – 0,05 % розчини (4-5 концентрацій) катіонної або аніонної ПАР (хлоридів алкіламонію, алкілпіридинію, алкілсульфатів натрію) та наливають в градуйовані циліндри з притертими пробками. Струшують до утворення піни. Визначають рівень рідини і рівень піни у циліндрі. Про швидкість синерезису судять, визначаючи об'єм рідини, яка витікає з піни через відповідні інтервали часу (2-3 с). Визначають час, який дорівнює витіканню із піни половини рідини, що в ній міститься ($\tau_{1/2}$). Отримані результати заносять у таблицю. Будують графік залежності $\tau_{1/2}$ від концентрації розчинів ПАР.

Користуючись рівнянням Круглякова і Таубе для синерезису пін, розраховують константу швидкості синерезису:

$$1/V = K/2 + 1/(\omega_0 \tau), \quad (8)$$

де V – об'єм рідини, яка витікає із піни впродовж часу τ , віднесений до одиниці площі поперечного перерізу стовпа піни; ω_0 – початкова швидкість витікання рідини із піни;

$$K = 2 F/V_0, \quad (9)$$

F – площа поперечного перерізу циліндру; V_0 – початковий об'єм рідини в піні. Результати розрахунків оформляють у вигляді таблиці.

Параметри, що характеризують швидкість синерезису пін

Концентрація розчину, мг/л	$\tau_{1/2}$, с	ω_0 , см/с	K , см ⁻¹

Лабораторна робота 3. Вивчення стійкості пін в залежності від різних факторів

Мета роботи: Сформувати вміння та навички, необхідні для визначення впливу різних факторів на стійкість пін.

Порядок виконання роботи

У циліндр об'ємом 100 мл з притертою пробкою наливають даний об'єм розчину ПАР V_1 , який відповідає концентрації C_1 з відповідним значенням рН₁. Розчин струшують впродовж відповідного часу τ_1 для утворення піни. Вмикають секундомір, визначають зміну об'єму піни за часом. Дані заносять у таблицю. Вимірювання закінчують після повного руйнування утвореної піни. Дослід повторюють декілька разів.

У другому циліндрі створюють умови, які відповідають наступному досліді в матриці планування (об'єм розчину V_2 , концентрація C_2 , рН₂, час струшування τ_2). Проводять дослід і т. д.

Планування експерименту та обробка результатів

Експеримент здійснюють за ортогональним планом з чотирма змінними (об'єм – X_1 , концентрація ПАР – X_2 , рН розчину – X_3 , час струшування – X_4). Дані записують у табл. 9.

Планування експерименту при вивченні стійкості пін

	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		у
					X ₁ X ₂	- X ₁ X ₂	
Основний рівень. Інтервал варіювання. Верхній рівень. Нижній рівень.							
Дослід							
1	+	-	-	-	+	-	
2	+	+	-	-	-	+	
3	+	-	+	-	-	+	
4	+	+	+	-	+	-	
5	+	-	-	+	+	-	
6	+	+	-	+	-	+	
7	+	-	+	+	-	+	
8	+	+	+	+	+	-	

Дослід 1.....

2.....

Викладач задає генеруючи співвідношення – верхню та нижню межу варіювання.

Виконавши 8 дослідів матриці, будують графік залежності час – об’єм піни, та знаходять по куту нахилу початкової ділянки кривої величину $dt/dv = ctg\alpha$, яка відповідає часу, необхідному для зменшення об’єму піни на одиницю. Цю величину і приймають за міру стійкості піни, тобто величину функції відгуку в матриці планування. Заповнивши останню колонку таблиці планування, визначають величини

$$b_i = \sum_1^n X_i Y_n / N \quad (10)$$

b_i – крок за стрімким підійманням.

В матриці символ «+» означає $X_i = +1$, а символ «-» відповідає $X_i = -1$.

Розрахувавши величини коефіцієнтів регресії b_i , визначають їх значимість. Для цього спочатку визначають вибіркочну дисперсію

$$S^2(b_i) = \frac{\sum(y-\bar{y})^2}{N}, \quad (11)$$

де y – величина із таблиці планування; $\bar{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$
Якщо нерівність

$$|b_i| \geq t \sqrt{S \cdot S(b_i)}, \quad (12)$$

де t – табличний критерій Стьюдента, буде зберігати свою силу, то коефіцієнт регресії вважають значимим. У протилежному випадку b_i вважають незначимим і при русі по вектору стрімкого підймання відповідне x_i залишають постійним.

Якщо усі коефіцієнти регресії не задовольняють вимоги рівняння (12), функцію відгуку не можна задовільно апроксимувати лінійним рівнянням і для апроксимації визначають додаткові коефіцієнти регресії при парних членах.

Визначають крок, прийнявши за основу ΔX_A – певну зміну x_i , яка відповідає найбільшому коефіцієнту регресії. Розрахунок кроку здійснюють за рівнянням

$$\Delta x_i = \frac{(b_{ix} \text{ інтервал варіювання } x_i)}{(b_{ax} \text{ інтервал варіювання } x_a)} \cdot \Delta X_a \quad (13)$$

Виконують досліди в напрямку вектору найскорішого підйому, поки стійкість піни не перестане збільшуватися.

Контрольні питання

1. Які дисперсні системи називають емульсіями? Які рідини можуть утворювати емульсії?
2. Наведіть класифікації емульсій. Класифікуйте емульсії за всіма відомими вам способами класифікації дисперсних систем.
3. Які емульсії є прямими, а які зворотними (оберненими)?
4. Які речовини називають емульгаторами? Яким шляхом здійснюється стабілізація емульсій за допомогою ПАР і порошоків?
5. Перерахуйте прийоми, за допомогою яких можна визначити тип емульсії.
6. Яким шляхом здійснюється стабілізація емульсій за допомогою ПАР?
7. Сформулюйте правило Банкрофта.
8. Які речовини використовують в якості стабілізаторів прямих та оборотних емульсій?
8. Які методи одержання емульсій вам відомі? Як відбувається обернення фаз в емульсіях? Умови, при яких воно відбувається.
9. Перерахуйте засоби руйнування емульсій. Наведіть приклади.
10. Наведіть приклади практичного використання емульсій.
11. Які системи називають пінами? Їх властивості і практичне значення.
12. Охарактеризуйте стійкість пін. Наведіть приклади піноутворювачів.
13. Дайте порівняльну характеристику будови піни та емульсії.
14. Як експериментально визначити тип емульсії?

Література

1. Фізична і колоїдна хімія / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін.; За ред. В. І. Кабачного. Х.: Прапор, Видавництво УкрФА, 1999. 368 с.
2. Біофізична та колоїдна хімія/ А. С. Мороз, Л. П. Яворська, Д. Д. Луцевич та ін. Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. 600 с.
3. Лекції з колоїдної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В. І. Кабачний, В. П. Колеснік, Л. Д. Грицан та ін.; за ред. В. І. Кабачного. – Х. : НФаУ : Золоті сторінки, 2013. 176 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум / В. І. Кабачний, В. П. Колеснік, Л. Д. Грицан та ін. Х. : Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2004. 200 с.
5. Колоїдна хімія: Підручник/ М. О. Мchedлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова та ін., за ред. М. О. Мchedлова-Петросяна. Харків: Фоліо, 2005. 304 с.
6. Стрельцова О. О. Колоїдна хімія. Лабораторний практикум (частина II) Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2017. 101 с.
7. Стрельцова О. О., Тимчук А. Ф., Менчук К. М. Колоїдна хімія: навч.-метод. посіб. для студентів спец. 226 «Фармація, промислова фармація». Одеса: Одес. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2021. 128 с.
8. Колоїдна хімія: Підручник / Л. С. Воловик, Є. Ш. Ковалевська, В. В. Манк та ін.; за ред. В. В. Манка. К.: 1999. 238 с.
9. Костржицький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури, 2008. 496 с.

Навчальне видання

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙ ТА ПІН

Електронний методичний посібник
для студентів спеціальностей:
102 Хімія, 114 Середня освіта. Хімія,
226 Фармація, промислова фармація

Електронне практичне видання

Укладачі:

Стрельцова Олена Олексіївна
Тимчук Алла Федорівна
Менчук Василій Васильович

В авторській редакції

Затвердж. авт. 13.03.2023. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним
забезпеченням для читання файлів формату PDF.
Обсяг 0,9 МБ. Зам. № 2582.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua