

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и коллоидной химии

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

**Методические указания
к лабораторным занятиям для студентов
химико-технологических специальностей**

Минск 2013

УДК 544.7(076.5)
ББК 24.6я73
П42

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

Г. Г. Эмелло, Л. Я. Крисько, Е. О. Богдан

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры ХПД
УО «Белорусский государственный
технологический университет»

Ж. В. Бондаренко

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2013 год. Поз. 97.
Для студентов химико-технологических специальностей.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы» завершает общехимическое образование студентов химико-технологических специальностей. Объектами изучения данной дисциплины являются гетерогенные системы с высокоразвитой поверхностью раздела фаз (дисперсные системы), а также процессы, протекающие в межфазном поверхностном слое (поверхностные явления).

Знание свойств различных дисперсных систем (суспензий, эмульсий, пен и др.) и закономерностей протекания поверхностных явлений позволяет эффективно управлять технологическими процессами, лежащими в основе получения различных строительных и лакокрасочных материалов, лекарственных препаратов, моющих средств и т. д. Поэтому важное место в процессе изучения данной дисциплины занимает лабораторный практикум, при выполнении которого студенты осваивают методы исследования поверхностных явлений, способы получения, стабилизации и разрушения дисперсных систем.

В 2005 г. преподавателями кафедры был издан лабораторный практикум, содержащий описание 11 лабораторных работ, выполнение которых позволяет студентам изучить такие поверхностные явления, как адсорбция, адгезия, смачивание, капиллярные явления, коагуляция, а также свойства поверхностно-активных веществ (ПАВ), суспензий и зольей. Однако данный практикум не содержит лабораторных работ, посвященных получению, стабилизации и изучению свойств эмульсий и пен. Знание свойств этих дисперсных систем необходимо при решении производственных задач, вопросов по защите окружающей среды, утилизации отходов.

Теоретическая часть методического пособия к лабораторным занятиям состоит из трех разделов, включающих материал о классификации, свойствах эмульсий и пен, а также свойствах коллоидных ПАВ, которые используются для стабилизации эмульсий и пен. В методической части описаны способы получения, стабилизации эмульсий и пен, методы изучения их свойств, а также методики, используемые для исследования свойств растворов коллоидных ПАВ. Экспериментальная часть включает в себя восемь лабораторных работ. Их выполнение поможет студентам изучить свойства эмульсий, пен и успешно использовать полученные знания на производстве.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Коллоидные растворы поверхностно-активных веществ

1.1.1. Классификации поверхностно-активных веществ

Вещества, которые способны понижать поверхностное натяжение на границе раздела «раствор – газ», называются *поверхностно-активными веществами*. К ним относятся органические соединения, молекулы которых имеют дифильное строение: состоят из полярной и неполярной частей. В качестве полярных частей молекул ПАВ выступают группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ и др. Неполярная часть представляет собой различные углеводородные радикалы.

Согласно П. А. Ребиндеру, поверхностно-активные вещества делят на две неравноценные по практической значимости группы: *истинно растворимые* и *коллоидные* (или *мицеллообразующие*).

К первой группе относятся достаточно хорошо растворимые в воде вещества, имеющие небольшой углеводородный радикал (менее 8 атомов углерода в углеводородной цепи, например низшие спирты, кислоты, амины. В растворе эти вещества находятся в виде молекул или ионов (*истинная растворимость*) вплоть до концентраций, соответствующих их насыщенным водным растворам (когда в равновесии находятся не растворившийся ПАВ и ПАВ в растворе). Практическое применение этих веществ весьма ограничено.

Особый интерес представляют коллоидные поверхностно-активные вещества. Молекулы коллоидных ПАВ имеют углеводородные радикалы, содержащие более 8 атомов углерода. Для таких веществ характерна невысокая истинная растворимость в воде, которая понижается с увеличением длины радикала. Водные растворы коллоидных ПАВ обладают специфическими свойствами: высокой поверхностной активностью на границе раздела фаз, способностью к мицеллообразованию и солубилизации, что обуславливает их широкое практическое применение в качестве смачивателей, пенообразователей, стабилизаторов эмульсий и пен, моющих агентов (детергентов) и др.

По способности к диссоциации поверхностно-активные вещества делят на *неионогенные* и *ионогенные*.

Неионогенные ПАВ – это ПАВ, молекулы которых не диссоциируют в водных растворах, т. е. не распадаются на ионы. Их получают взаимодействием окиси этилена со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами и др. К неионогенным ПАВ относятся оксиэтилированные спирты и алкилфенолы, а также эфиры, алкиламины, алкилоламиды и оксиды аминов.

Ионогенные ПАВ диссоциируют в водных растворах, образуя ионы с длинным радикалом (поверхностно-активные ионы) и малые по размерам противоионы, не являющиеся поверхностно-активными. Эти ПАВ делят на *анионные* (или *анионоактивные*), *катионные* (или *катионоактивные*) и *амфолитные* (или *амфотерные*).

Анионоактивные вещества диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные анионы. Например, соли высших жирных карбоновых и алкилсерных кислот.

Катионоактивные вещества при диссоциации в воде образуют положительно заряженные поверхностно-активные катионы. Например: соли первичных, вторичных, третичных алифатических $[RNH_3]X$ и ароматических $[ArNH_3]X$ аминов диссоциируют на поверхностно-активные катионы $[RNH_3]^+$ и $[ArNH_3]^+$ и анионы X^- , где X^- – Cl^- , Br^- .

Амфолитные поверхностно-активные вещества содержат одновременно кислотную и основную функциональные группы, например карбоксильную группу и аминогруппу (аминокислоты). В зависимости от pH среды амфолитные соединения диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных катионов (при $pH < 4$), поверхностно-активных анионов (при $pH > 9$) и являются неионогенными (при $pH = 4-9$).

1.1.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ

Отличительной особенностью коллоидных ПАВ является то, что их молекулы или ионы могут самопроизвольно ассоциировать в растворе, образуя агрегаты, называемые *мицеллами*. Количество молекул ПАВ, из которых формируется мицелла, называется *числом агрегации*.

Концентрация, при которой в растворе начинают образовываться мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Величина ККМ, как правило, невелика и составляет $\sim 10^{-3}-10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Процесс образования мицелл схематически можно представить следующим образом:



где n – число агрегации; M – молекула ПАВ в растворе; $(M)_n$ – мицелла.

Форма мицелл зависит от концентрации ПАВ в растворе. В водных растворах при концентрации, равной ККМ, образуются сферические мицеллы, которые получили название *мицеллы Гартли*. Внутренняя часть мицелл состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, а полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу (*прямые мицеллы*). Если ПАВ является ионогенным, то мицеллы заряжены, при этом знак заряда определяется знаком заряда поверхностно-активного иона. Диаметр сферических мицелл приблизительно равен удвоенной длине молекул ПАВ, число агрегации составляет от 20 до 100 (рис. 1.1).

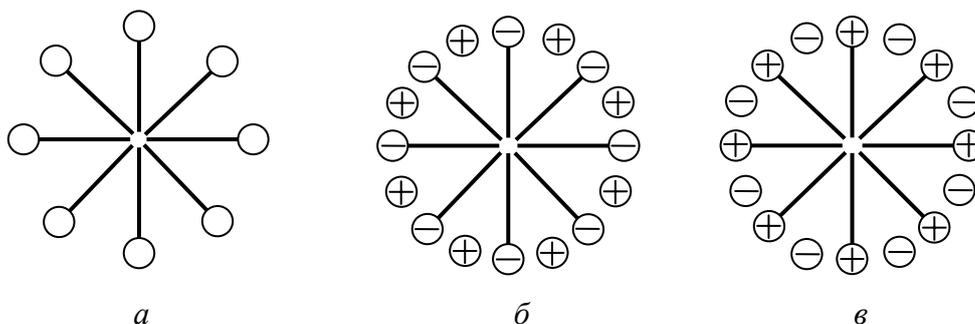


Рис. 1.1. Вид сферических мицелл неионогенного (*a*), анионоактивного (*б*) и катионоактивного (*в*) ПАВ в полярном растворителе

С ростом содержания ПАВ в растворе начинает проявляться взаимодействие между мицеллами: при концентрациях, превышающих ККМ примерно в 10–50 раз, сферические мицеллы взаимодействуют между собой, образуя вначале мицеллы цилиндрической формы, затем пластинчатой и других более сложных форм (рис. 1.2, *a*, *б*, *в*).

Мицеллообразование в неполярных средах, как правило, является результатом действия сил притяжения между полярными группами ПАВ и взаимодействия углеводородных радикалов с молекулами неполярного растворителя. Внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп, а углеводородные радикалы молекул ПАВ обращены в сторону родственной им неполярной среды, образуя оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть

мицеллы от контакта с углеводородной средой. Такие агрегаты называются *обратными мицеллами*. Так как по сравнению с водными растворами взаимодействия в неполярной среде выражены значительно слабее, для обратных мицелл число агрегации значительно меньше, чем для прямых, и составляет от 3 до 40. Кроме сферической формы обратные мицеллы могут иметь и другие формы, например, пластинчатую (рис. 1.2, в, д).

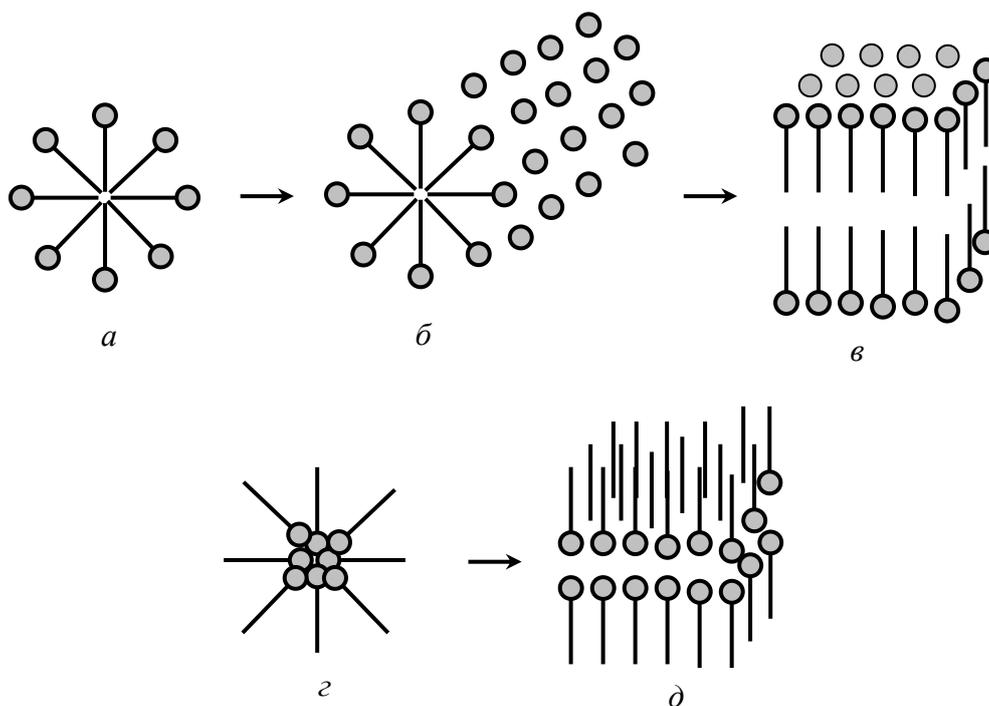
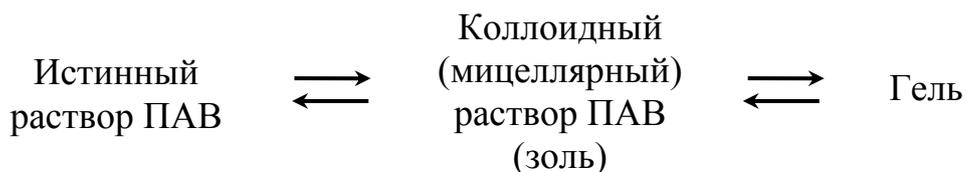


Рис. 1.2. Усложнение формы мицелл
(а, з – сферические; б – цилиндрическая; в, д – пластинчатые)
в полярном (а–в) и неполярном (з–д) растворителях

Как в полярных, так и в неполярных растворителях увеличение содержания ПАВ уменьшает подвижность мицелл и приводит к возрастанию вязкости системы вплоть до потери текучести. Это связано с образованием пространственных структур по всему объему системы.

Таким образом, при изменении содержания компонентов системы «ПАВ – растворитель» имеют место следующие равновесные состояния:



При концентрациях растворов коллоидных ПАВ меньше ККМ поверхностно-активное вещество находится в нем в виде молекул или ионов (*истинный раствор*). При концентрациях выше ККМ система становится двухфазной (дисперсная система). Свободнодисперсная система (*золь*), содержащая мицеллы, называется *коллоидным*, или *мицеллярным*, раствором; при увеличении концентрации ПАВ она превращается в связнодисперсную систему (*гель*). Явление превращения золя в гель и обратно называется *тиксотропией*.

Значение критической концентрации мицеллообразования зависит, прежде всего, от строения молекул ПАВ. Решающее влияние на процесс мицеллообразования в водных растворах оказывает длина углеводородного радикала. Как правило, способность к мицеллообразованию свойственна молекулам ПАВ с длиной углеводородного радикала более 8–10 атомов углерода. В этом случае энергия ассоциации достаточна, чтобы удерживать молекулы от беспорядочного теплового движения и тем самым создать условия для мицеллообразования. Разветвленность, неопределенность и циклизация углеводородного радикала уменьшают склонность молекул ПАВ к мицеллообразованию и увеличивают ККМ. Это может быть связано со стерическими затруднениями, возникающими при упаковке в мицеллы радикалов сложной конфигурации.

Введение электролитов в растворы ионогенных ПАВ способствует процессу ассоциации и снижению ККМ. В растворах неионогенных ПАВ мицеллообразование не связано с электростатическим взаимодействием благодаря электронейтральности мицеллообразующих частиц, поэтому введение электролитов в данные системы практически не оказывает влияния на ККМ.

Влияние температуры на величину ККМ проявляется по-разному для ионогенных и неионогенных ПАВ. Вообще повышение температуры затрудняет образование мицелл вследствие возрастания дезагрегирующего влияния теплового движения молекул. Однако с увеличением интенсивности теплового движения уменьшается гидратация полярных групп молекул ПАВ, что способствует мицеллообразованию. Поэтому характер влияния температуры на процесс мицеллообразования зависит от того, какой из этих факторов будет преобладающим. Дегидратация оксиэтиленовых цепей при повышении температуры резко понижает истинную растворимость неионогенных ПАВ в воде и заметно уменьшает величину ККМ.

Экспериментальные методы определения ККМ разнообразны и основаны на регистрации резкого изменения физико-химических

свойств растворов ПАВ в области ККМ. При этой характерной концентрации происходят резкие, как при фазовых переходах, изменения таких свойств, как, например, осмотическое давление, показатель преломления, мутность, электропроводность и др.

1.1.3. Солюбилизация

Коллоидные растворы – это *лиофильные* дисперсные системы, для которых характерно интенсивное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Они являются термодинамически устойчивыми и образуются самопроизвольно. Такие системы способны растворять значительные количества веществ (жидких, твердых), не растворимых в дисперсионной среде, что обусловлено растворением их в мицеллах. Это явление называется *солюбилизацией* или *коллоидным растворением*.

Солюбилизация может быть *прямой* (растворение неполярных веществ в прямых мицеллах) и *обратной* (растворение полярных веществ в обратных мицеллах). Вещество, которое солюбилизируется раствором ПАВ, называется *солюбилизатом*, а ПАВ – *солюбилизатором*.

Количественной характеристикой солюбилизации служит *солюбилизационная емкость* (S), которая равна

$$S = \frac{n_S}{n_{\text{ПАВ}}}, \quad (1.2)$$

где n_S – число молей солюбилизата в мицелле; $n_{\text{ПАВ}}$ – число молей ПАВ, образующих мицеллу.

Рассмотрим механизм прямой солюбилизации в сферических мицеллах. Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от его природы. Молекулы неполярных углеводородов (бензол, жиры), внедряясь в мицеллы, раздвигают углеводородные радикалы ПАВ и располагаются в жидких углеводородных ядрах мицелл. Размер мицелл при этом увеличивается. Органические вещества, молекулы которых имеют дифильное строение (спирты, аминокислоты), встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а неполярные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ. Возможен и третий способ включения солюбилизата, который характерен для мицелл, образованных молекулами неионогенных ПАВ. Молекулы солюбили-

зата (например, фенол) не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями. При этом наблюдается линейная зависимость количества солюбилизованного вещества от концентрации раствора ПАВ, что справедливо при сохранении сферической формы мицелл.

В процессе солюбилизации в пластинчатых, цилиндрических мицеллах происходит их деформация, что сопровождается значительным увеличением их солюбилизационной емкости.

Способность водных растворов ПАВ к солюбилизации зависит от различных факторов: природы, количества солюбилизатора и солюбилизата, температуры и др. В гомологических рядах ПАВ солюбилизирующая способность возрастает с увеличением длины гидрофобного радикала. Например, для высокомолекулярных мыл жирных кислот наблюдается почти линейное возрастание солюбилизации углеводов с увеличением длины молекулярной цепи.

Установлено, что коллоидная растворимость углеводов при прочих равных условиях повышается в следующих случаях:

- с уменьшением длины цепи у нормальных парафинов или алкильной группы в бензольном кольце;
- с циклизацией;
- с разветвлением.

Ненасыщенные и полярные соединения солюбилизируются лучше, чем соответствующие им насыщенные и неполярные вещества.

При повышении температуры увеличивается растворимость солюбилизата в воде, а также возрастает скорость диффузии его молекул к поверхности мицелл. В результате солюбилизирующая способность ПАВ возрастает.

Явление солюбилизации находит широкое практическое применение. Прямая солюбилизация имеет место в эмульсионном получении полимеров, в изготовлении эмульсионных смазочных и охлаждающих жидкостей, для усиления бактерицидного действия фенолов, крезолов, в фармацевтической, полиграфической и пищевой промышленности. Солюбилизация углеводовных загрязнений – один из факторов моющего действия мыл. Значение солюбилизации велико также для ряда процессов, протекающих в живых организмах.

Обратная солюбилизация – поглощение воды мицеллами, находящимися в углеводородной среде, – используется в пищевой промышленности, например при производстве маргарина.

1.2. Эмульсии

1.2.1. Классификация эмульсий

Эмульсия – это дисперсная система, состоящая из двух взаимно нерастворимых жидкостей. Жидкость, присутствующая в системе в раздробленном состоянии в виде капель, является *дисперсной фазой*, а жидкость, в которой распределены эти капли, – *дисперсионной средой*.

Условно эмульсию обозначают в виде дроби J_1/J_2 , где в числителе указано агрегатное состояние дисперсной фазы (J_1), в знаменателе – агрегатное состояние дисперсионной среды (J_2).

Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам.

1. *Полярность вещества* дисперсной фазы и вещества дисперсионной среды:

– *прямые* эмульсии, в которых полярной жидкостью является дисперсионная среда, а неполярной – дисперсная фаза (например, молоко);

– *обратные* эмульсии, в которых полярной жидкостью является дисперсная фаза, а неполярной – дисперсионная среда (например, нефть).

Принято любую полярную жидкость условно обозначать буквой «В» и называть «вода», а неполярную – буквой «М» и называть «масло». Поэтому прямую эмульсию обозначают в виде дроби М/В, а обратную В/М.

Для установления типа эмульсии используют различные методы.

Метод смешения. Эмульсия легко смешивается с жидкостью, которая составляет ее дисперсионную среду. Для определения типа эмульсии ее каплю и каплю воды помещают на предметное стекло. Наклоняют стекло так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то в качестве дисперсионной среды в эмульсии выступает вода (т. е. эмульсия типа М/В), в противном случае эмульсия относится к типу В/М.

Метод смачивания гидрофобной поверхности. Если капля эмульсии, нанесенная на парафиновую пластину, растекается, следовательно, дисперсионной средой служит масло, а эмульсия относится к типу В/М, если не растекается – М/В.

Метод окрашивания непрерывной среды. Эмульсии легко окрашиваются красителями, растворимыми в дисперсионной среде. Например, эмульсия типа М/В равномерно окрашивается водорас-

творимым красителем (метиловый оранжевый, метиловый голубой и т. д.). Эмульсия В/М окрашивается маслорастворимым красителем (судан III, фуксин).

Метод измерения электрической проводимости. Водная непрерывная фаза обладает большей проводимостью по сравнению с масляной, поэтому прямые эмульсии характеризуются более высокими значениями электрической проводимости по сравнению с обратными.

2. *Концентрация дисперсной фазы $C_{дф}$* (содержание дисперсной фазы в дисперсной системе, выраженное в объемных процентах):

- *разбавленные* ($C_{дф} < 0,1\%$);
- *концентрированные* ($0,1 < C_{дф} < 74\%$);
- *высококонцентрированные, или желатинированные* ($C_{дф} > 74\%$).

Разбавленные эмульсии по дисперсности относятся к ультрамикрогетерогенным системам. Их капли имеют сферическую форму и одинаковый размер (монодисперсные системы).

Концентрированные эмульсии сохраняют сферическую форму каплей, могут быть как монодисперсными, так и полидисперсными (капли эмульсии имеют разный размер). Размеры каплей составляют 10^{-6} – 10^{-7} м.

В высококонцентрированных эмульсиях капли деформированы, имеют форму многогранников различного размера, отделенных друг от друга тонкими прослойками дисперсионной среды. Если рассматривать такую эмульсию под микроскопом, то она напоминает пчелиные соты. Все высококонцентрированные эмульсии полидисперсны. При концентрации дисперсной фазы $>90\%$ высококонцентрированные эмульсии по своим свойствам сходны с гелями, т. е. являются связнодисперсными системами. Они не обладают текучестью, их можно резать ножом.

1.2.2. Методы получения эмульсий

Для получения эмульсий используют методы диспергирования и конденсации. Наибольшее применение нашли диспергационные методы, из которых выделяют три основных.

1. *Механическое диспергирование* (эмульгирование): дробление жидкости, являющейся дисперсной фазой, в дисперсионной среде, содержащей стабилизатор, осуществляется с использованием смесителей разнообразных конструкций. Тип получаемой эмульсии и размер каплей дисперсной фазы зависят от множества факторов:

- вида перемешивающего устройства (мешалки пропеллерного и турбинного типов, коллоидные мельницы, гомогенизаторы);
- режимных параметров процесса эмульгирования (температура, скорость и периодичность работы перемешивающего устройства);
- порядка смешения водной и масляной фаз, их природы и соотношения;
- природы стабилизатора, количества и способа введения.

Разновидностью механического диспергирования является *метод прерывистого встряхивания*. Данный метод можно продемонстрировать, если пробирку, в которую налиты две жидкости, энергично встряхивать. При ручном встряхивании капли имеют сферическую форму и размер 50–100 мкм.

2. *Эмульгирование ультразвуком*: воздействие на систему ультразвука большой мощности – наиболее эффективной является область частот 20–50 кГц. Размеры капель эмульсии, устойчивость и другие свойства получаемых эмульсий зависят от характеристик использованной при эмульгировании акустической аппаратуры, а также от времени воздействия. По данному способу без использования поверхностно-активных веществ в качестве стабилизаторов получают достаточно концентрированные эмульсии (до 30%) с высокой степенью дисперсности. Эмульгирование ультразвуком весьма перспективно, но пока не нашло широкого применения в промышленности.

3. *Электрический метод*: эмульсия образуется под действием электрического поля, создаваемого источником высокого напряжения. Жидкость, которую необходимо диспергировать, вытекает из сосуда, оканчивающегося узким капилляром. Под воздействием электрического поля высокого напряжения из капилляра выделяется облако заряженных мелких капель. Радиус капель около 1 мкм. Преимущество этого метода заключается в монодисперсности получаемых эмульсий, а также в возможности получения как прямых, так и обратных эмульсий с меньшей концентрацией эмульгатора, чем с помощью других методов. Однако электрический метод имеет недостаток: если жидкость обладает значительной вязкостью, то эмульгирование ее затруднено или невозможно. Метод не используется в промышленных масштабах.

Из конденсационных методов чаще используют способы физической конденсации:

1. *Конденсация из паров*: пар одной жидкости (дисперсная фаза) инъецируется под поверхность другой жидкости, содержащей стабилизатор (дисперсионная среда). В таких условиях пар стано-

вится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером порядка 1 мкм. На размер образующихся капель оказывают влияние давление инжестируемого пара, диаметр впускного сопла, природа и количество стабилизатора.

2. *Замена растворителя*: вещество, которое в будущей эмульсии будет находиться в виде капель, растворяют предварительно в небольшом количестве растворителя (например, скипидар растворяют в этиловом спирте). Образовавшийся истинный раствор добавляют в другую жидкость, содержащую стабилизатор, например водный раствор поверхностно-активного вещества (дисперсионная среда). Так как скипидар нерастворим в воде, то в процессе замены растворителя его молекулы объединяются, образуя капли. Молекулы поверхностно-активного вещества адсорбируются на поверхности капель, обеспечивая агрегативную устойчивость эмульсии. Размер капель эмульсии зависит от многих факторов: природы и количества вещества дисперсной фазы, количества стабилизатора в дисперсионной среде.

1.2.3. Стабилизация эмульсий

Известно несколько типов стабилизаторов эмульсий (*эмульгаторов*), которые образуют на поверхности капель дисперсной фазы защитные оболочки, препятствующие их *коалесценции* (слиянию).

1. *Неорганические электролиты*. При добавлении электролита, например тиоционата калия KNCS, к смеси, содержащей водную и масляную фазы, можно получить разбавленную прямую эмульсию. Ее относительная устойчивость объясняется возникновением *двойного электрического слоя* (ДЭС), который образуется вследствие адсорбции ионов SCN^- (*потенциалопределяющих ионов*) и ионов K^+ (*противоионов*) на межфазной поверхности. В результате частицы приобретают отрицательный заряд, т. е. реализуется *электростатический фактор* стабилизации дисперсной системы. Так как заряд капель небольшой, то и силы отталкивания малы, поэтому данный способ стабилизации является наименее эффективным.

2. *Высокомолекулярные соединения* (ВМС). Хорошими стабилизаторами являются природные ВМС, такие как протеины, смолы, крахмал и другие полисахариды, а также синтетические полимеры, например поливиниловый спирт.

Длинноцепочечные молекулы этих водорастворимых веществ располагаются горизонтально на границе «капля – среда» со сторо-

ны водной фазы, где они переплетаются между собой с образованием сложных структур, обладающих механической прочностью. Образовавшиеся пленки препятствуют коалесценции капель, т. е. имеет место *структурно-механический фактор* стабилизации эмульсии.

Многие ВМС содержат ионогенные группы и в воде диссоциируют с образованием полиионов. В этом случае добавляется электростатический фактор устойчивости.

3. *Высокодисперсные порошки*. Это особый вид стабилизаторов, который применяют только при получении эмульсий. При встряхивании полярной жидкости с неполярной в присутствии твердого порошка его частички располагаются на границе раздела фаз, причем большая часть их находится в той жидкости, которая их лучше смачивает. Твердые частицы, находящиеся на поверхности капель, препятствуют их коалесценции (*структурно-механический фактор*).

Для стабилизации прямых эмульсий используют *гидрофильные* (хорошо смачиваемые водой) порошки, например каолин. Для стабилизации обратных эмульсий применяют *гидрофобные* (плохо смачиваемые водой и хорошо смачиваемые маслом) порошки, например сажа.

4. *Коллоидные ПАВ*. Коллоидные ПАВ хорошо стабилизируют как прямые, так и обратные эмульсии, что связано с дифильным строением их молекул. Эффективность их стабилизирующего действия зависит от природы полярной группы и углеводородного радикала.

Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и гидрофобными (липофильными) свойствами неполярной части молекулы ПАВ определяется *гидрофильно-липофильным балансом (числом ГЛБ)*. ПАВ с числом ГЛБ от 8 до 13 лучше растворимы в воде, чем в масле, их используют для стабилизации прямых эмульсий (например, олеат натрия). При получении устойчивых обратных эмульсий число ГЛБ стабилизатора должно находиться в интервале от 3 до 6 (например, стеарат кальция).

При введении ПАВ в систему, содержащую воду и масло, молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз, образуя при этом на поверхности капель дисперсной фазы адсорбционные слои, препятствующие их взаимодействию. Такой фактор стабилизации называется *адсорбционно-сольватным*.

В процессе стабилизации прямой эмульсии молекулы ПАВ ориентируются на границе раздела фаз следующим образом: полярные группы молекул находятся в воде, а неполярные – в капле

масла; при стабилизации обратных эмульсий неполярные углеводородные радикалы находятся в масляной фазе, а полярные – в капле воды (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Стабилизация прямых (а) и обратных (б) эмульсий молекулами ПАВ

При использовании в качестве стабилизатора ионогенного ПАВ капли эмульсии приобретают заряд вследствие адсорбции поверхностно-активных ионов и появляется дополнительный фактор стабилизации – электростатический. Длинноцепочечные углеводородные радикалы молекул некоторых коллоидных ПАВ могут образовывать на поверхности капель структуры (сетки, каркасы), и в этом случае стабилизация осуществляется также за счет структурно-механического фактора.

Иногда стабилизатор можно получить в самой системе «вода – масло». Например, при омылении жирных кислот образуются соли жирных кислот (мыла), которые представляют собой ПАВ. Молекулы мыла диссоциируют на ионы и осуществляют стабилизацию за счет образования на поверхности капель двойного электрического слоя.

Различные факторы стабилизации обеспечивают *устойчивость* эмульсии, которую количественно оценивают одной из двух величин – *скоростью расслоения эмульсии* или *временем жизни* отдельных капель в контакте с другими. Скорость расслоения эмульсии определяют, измеряя высоту (объем) отслоившейся дисперсной фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии. Время жизни отдельных капель определяют путем наблюдения с помощью микроскопа за поведением капли, помещенной на границу раздела фаз. Например, чтобы определить устойчивость эмульсии М/В, каплю «масла» помещают на границу раздела фаз «масло – вода» со стороны «воды» и измеряют время, через которое капля сольется с фазой «масло».

Эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение, в первую очередь в пищевой, фармацевтической и косметической промыш-

ленностях. Многие пищевые продукты являются эмульсиями, так как организм человека способен усваивать только эмульгированные жиры. Некоторые лекарства готовят в виде эмульсий: прямые эмульсии используют для приема внутрь, а обратные являются наружными средствами. Значительное место среди косметических средств занимают кремы эмульсионного типа, гели, шампуни и др.

1.3. Пены

1.3.1. Способы получения пен

Пена – это высококонцентрированная система, в которой дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок между ними.

Термин «высококонцентрированная» означает, что пузырьки газа составляют более, чем 74 об. % от всей системы. Если концентрация дисперсной фазы меньше, чем 74 об. %, то такая дисперсная система называется *газовой эмульсией*.

Установлено, что образование устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии пенообразователя. Механизм образования пузырька пены в полярной жидкости иллюстрирует рис. 1.4.

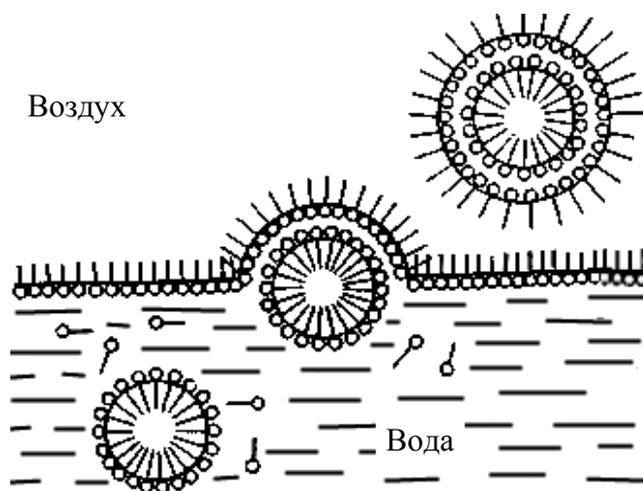


Рис. 1.4. Образование пузырька пены

Представим себе, что пузырек воздуха находится в растворе пенообразователя (например, ПАВ). Молекулы ПАВ адсорбиру-

ются на поверхности пузырька газа и образуют вокруг него мономолекулярный слой. Всплывая, пузырек достигает поверхности жидкости, давит на нее, растягивает и образует полусферический купол. Молекулы ПАВ из раствора устремляются к этой растущей поверхности, предотвращая разрыв пленки жидкости. При выходе пузырька из жидкости вокруг него формируется оболочка из двух монослоев ориентированных молекул ПАВ, между которыми находится пленка жидкости.

При пропускании воздуха через раствор количество пузырьков возрастает, они всплывают и создают на поверхности жидкости пенный слой. Вначале, когда пленки между пузырьками содержат много жидкости, пузырьки сохраняют сферическую форму (*шаровая пена*). Дальнейшее увеличение числа пузырьков на поверхности раствора приводит к их сближению, при этом толщина жидких пленок уменьшается, а форма пузырьков постепенно переходит из сферической в многогранную (*многогранная пена*). Если многогранная пена монодисперсна (все пузырьки газа имеют одинаковые размеры), то каждый пузырек имеет форму правильного двенадцатигранника, любая сторона которого представляет собой правильный пятиугольник.

Пены, как и другие дисперсные системы, можно получить двумя способами: диспергационным и конденсационным.

Диспергационные методы основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя. Обычно небольшие порции газа вводят в раствор и дробят их там до размеров мелких пузырьков. Легче всего этого добиться, пропуская газ через узкую трубку, опущенную в жидкость.

В промышленности при диспергировании используют следующие технологические приемы:

- прохождение струй газа через жидкость в аэроционных и барботажных установках, в аппаратах с «пенным слоем», в пеногенераторах с сеткой, орошаемой раствором пенообразователя;
- действием движущихся устройств на жидкость или движущейся жидкости на преграду (в аппаратах с быстроходными мешалками при взбивании, встряхивании, переливании растворов);
- эжектирование воздуха движущейся струей раствора в пеногенераторах.

Диспергационные способы получения пен используют при тушении пожаров, в производстве некоторых строительных материалов, при стирке, флотации, очистке сточных вод и др.

Конденсационный метод получения пен заключается в образовании мелких газовых пузырьков в гомогенной среде в результате протекания физического процесса или химической реакции. Конденсационный метод можно осуществить следующими способами.

1. *Изменение параметров физического состояния системы:*

- понижение давления пара над раствором;
- увеличение температуры раствора.

Известно, что растворимость газа в жидкости зависит от давления. При понижении давления его растворимость уменьшается и он выделяется из жидкости в виде пузырьков. При наличии в жидкости пенообразователя пузырьки газа формируют пену. Например, углекислый газ, образующийся при приготовлении (брожении) пива, растворяется в жидкой фазе. При откупоривании бутылки с пивом давление резко снижается, пузырьки газа выходят на поверхность, образуя пену.

Аналогичная картина наблюдается при кипячении жидкости, так как при увеличении температуры растворимость газа уменьшается. Если кипящая жидкость содержит пенообразователь, то на ее поверхности образуется пена. Например, образование пены при кипячении молока.

2. *Проведение химической реакции*, сопровождающейся выделением газообразного продукта: взаимодействие соды с кислотой, пероксида водорода с перманганатом калия, разложение карбоната аммония.

3. *Использование микробиологических процессов*, сопровождающихся выделением газов, чаще всего углекислого.

4. *Проведение электрохимических процессов*: при электролизе воды на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. За счет пузырьков газа в присутствии пенообразователя, растворенного в воде, образуется пена. Этот метод используется при электрофлотации.

Конденсационные методы получения пен широко применяются в пищевой промышленности, при производстве пенопластмасс, в бытовых огнетушителях, в технологии производства пенобетона.

В качестве пенообразователей в водной среде используют высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, количественной характеристикой пенообразующей способности которых является пенное число. *Пенное число* – это высота столба пены H_0 (мм), измеренная через 30 с от момента ее образования.

Пенное число зависит от концентрации и природы пенообразователя. В случае ВМС с увеличением концентрации пенное чис-

ло возрастает. Лучшими пенообразователями среди ВМС являются полиэлектролиты, например белки.

Для коллоидных ПАВ максимальная пенообразующая способность достигается в определенном интервале концентраций, который зависит от природы ПАВ и pH среды. Экспериментально установлено, что пенообразующая способность у анионных ПАВ выше, чем у катионных и неионогенных. Жирные кислоты и их щелочные соли в кислой среде практически не образуют пену. Максимальное пенообразование обычно наблюдается при pH = 8–9. С увеличением длины гидрофобной цепи в ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот максимум пенообразования смещается в кислую область.

1.3.2. Основные характеристики пен

Основными характеристиками пены являются: кратность, дисперсность и устойчивость во времени.

Кратность пены β – это отношение объема пены $V_{\text{п}}$ к объему жидкости $V_{\text{ж}}$, которая пошла на ее образование:

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}}. \quad (1.3)$$

Учитывая, что

$$V_{\text{п}} = V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}, \quad (1.4)$$

формула (1.3) может быть преобразована:

$$\beta = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{ж}}} + 1. \quad (1.5)$$

Если кратность пены $\beta < 10$, то пены называются *жидкими*, если от 10 до 1000, то *сухими*. В производстве стройматериалов используются пены с $\beta = 5–10$, в прачечных – с $\beta = 10–20$, для пожаротушения подходят пены с $\beta = 70–90$.

Дисперсность пены характеризуется следующими величинами:

- средний радиус пузырька;
- максимальное расстояние между противоположными «стенками» пузырька;
- удельная поверхность раздела «жидкость – газ».

Методами определения дисперсности пены являются: микрофотографирование пены, кондуктометрический метод (измерение электропроводности пены) и др.

Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во времени ее основных параметров: дисперсности и равномерного распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде. Пены являются термодинамически неустойчивыми дисперсными системами и обладают только *относительной устойчивостью*. Для шаровых пен различают агрегативную и седиментационную устойчивость.

Агрегативная устойчивость – способность сохранять во времени неизменными размеры пузырьков газа. Потеря агрегативной устойчивости пены происходит в результате процесса диффузии газа из маленьких пузырьков в большие. Чем меньше пузырек газа, тем больше в нем давление. Поэтому молекулы газа самопроизвольно диффундируют из области высокого давления в область низкого давления. Чем больше различие в размерах пузырьков пены, тем сильнее проявляется диффузия, тем ниже устойчивость пены. Крупный воздушный пузырек лопаются – пена разрушается.

Седиментационная устойчивость – это способность системы сохранять во времени неизменным распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости с пленок, разделяющих пузырьки, что приводит к их утончению и разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Если сосуд наполнить пеной и оставить на некоторое время, то постепенно на дне собирается слой жидкости, объем которого будет увеличиваться до тех пор, пока жидкие пленки не исчезнут или в них останется совсем мало жидкости. Пена разрушается.

Для многогранных пен понятие седиментационной устойчивости теряет обычный смысл, так как в такой пене отдельные пузырьки связаны друг с другом разделяющими их тонкими прослойками жидкости в общий каркас (связнодисперсная система). Газовый пузырек не может свободно перемещаться ни в вертикальном, ни в горизонтальном положении.

Количественно устойчивость пены характеризуют временем, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения, или временем разрушения половины объема пены. Стабильность пены также оценивают временем существования отдельного пузырька газа на поверхности жидкости, из которой он образовался.

Для повышения устойчивости пены применяют специальные добавки, которые называются *стабилизаторами*. Действие стабилизаторов основано на увеличении вязкости растворов и замедлении за счет этого истечения жидкости из пен. Иногда происходит внедрение молекул стабилизатора в «частвокол» молекул пенообразователя в пленках пены и связывание их в прочные устойчивые соединения. Упрочнители пены могут быть растворимыми и нерастворимыми, органическими и минеральными. Все стабилизаторы по принципу упрочняющего действия делятся на пять групп.

1. Вещества, повышающие вязкость пенообразующего раствора (глицерин, этиленгликоль, метилцеллюлоза).

2. Вещества, повышающие вязкость жидкости в пенных пленках (желатин, крахмал, агар-агар).

3. Вещества, увеличивающие прочность пенных пленок за счет полимеризации их в объеме пены (синтетические смолы, латексы).

4. Вещества, образующие с пенообразователем нерастворимые в воде высокодисперсные осадки, которые бронируют пленки и препятствуют их разрушению (соли тяжелых металлов).

5. Вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – газ» (высшие жирные спирты).

В зависимости от требований к устойчивости пены и технологических условий производства, на практике выбирают ту или иную группу стабилизаторов. Например, на кондитерских фабриках используют стабилизаторы 2-й группы, а при производстве теплоизоляционных и акустических материалов эффективны стабилизаторы 3-й группы.

Иногда для стабилизации пен используют метод бронирования газовых пузырьков: в пену вводят тонкоизмельченные твердые вещества (тальк, асбест, кварц), которые равномерно распределяются в пленках у поверхности пузырьков, повышая их прочность. Такие пены называются *минерализованными*.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Рефрактометрический метод анализа

Слово «рефракция» (от лат. *refraktus* – преломленный) означает преломление. *Рефрактометрическим* методом анализа называется метод, основанный на измерении показателя преломления света на границе «воздух – исследуемая система».

Если направить луч света на поверхность жидкости или прозрачного твердого тела под углом, отличным от прямого, он преломляется и выходит из слоя вещества вовсе не там, где следовало бы, если бы он продолжал идти прямолинейно. При этом ни интенсивность света, ни длина волны не меняется, но кванты света все-таки взаимодействуют с веществом. В результате этого взаимодействия меняется направление луча света. Данное отклонение направления распространения света от прямолинейного количественно характеризуется *показателем преломления*.

Когда говорят о показателях преломления твердых и жидких тел, то обычно имеют в виду их показатели преломления по отношению к воздуху. Эти величины обозначаются буквой *n* и называются просто показателями преломления вещества или системы. Показатель преломления вещества зависит от его природы, так как отражает особенности строения молекул, которые в различной степени поляризуются. Поэтому при прочих равных условиях показатель преломления для каждого вещества – своя величина.

Определение критической концентрации мицеллообразования. Показатель преломления в истинных водных растворах поверхностно-активных веществ не зависит от их концентрации и практически равен показателю преломления на границе «вода – воздух». Если при повышении концентрации раствора в системе образуются мицеллы (т. е. появляются частицы новой фазы), показатель преломления таких систем начинает существенно расти с ростом концентрации. Поэтому рефрактометрический метод анализа можно использовать для определения критической концентрации мицеллообразования. Для этого строят графическую зависимость $n = f(C_{\text{ПАВ}})$ или $n = f(\ln C_{\text{ПАВ}})$. На графике выделяют две области: в области малых концентраций – прямолинейный участок, парал-

лельный оси абсцисс (область существования истинных растворов ПАВ), в области больших концентраций – участок резкого возрастания показателя преломления с повышением концентрации раствора. Численное значение ККМ определяют по точке пересечения.

Определение количества солюбилизированного бензола. Если в мицеллу внедряются молекулы солюбилизата, например бензола, то показатель преломления коллоидного раствора при его постоянной концентрации будет зависеть от количества солюбилизата. Когда происходит насыщение мицелл молекулами солюбилизата, то показатель преломления остается постоянным. А. И. Юрженко был предложен метод определения солюбилизующей способности по графической зависимости показателя преломления коллоидного раствора ПАВ заданного объема и концентрации от объема добавляемого к нему солюбилизата $n = f(V)$. На графике выделяют две области: при малом содержании солюбилизата показатель преломления возрастает, при большом содержании – остается постоянным. По точке перегиба на графике определяют максимальный объем бензола, солюбилизированного раствором ПАВ заданной концентрации и известного объема. Следует также отметить, что данный процесс может сопровождаться образованием прямых микроэмульсий, но микрокапли эмульсии не влияют на показатель преломления, пока избыток углеводорода незначителен.

Для измерения показателей преломления используют рефрактометры, например рефрактометр ИРФ-454.

2.2. Фотоколориметрический метод анализа

Фотоколориметрический метод основан на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный истинный раствор. Уменьшение интенсивности падающего на систему света (I_0) происходит в результате его поглощения ($I_{\text{погл}}$). Прибор, позволяющий сопоставить интенсивности падающего и прошедшего через раствор ($I_{\text{пр}}$) света, называется *фотоэлектроколориметром* (ФЭК). С помощью ФЭКа измеряют величину *оптической плотности* D :

$$D = \lg \left(\frac{I_0}{I_{\text{пр}}} \right) \quad (2.1)$$

где $I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{погл}}$.

Зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного раствора и толщины его слоя описывается уравнением

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (2.2)$$

где ε – молярный коэффициент погашения света, л·моль⁻¹·см⁻¹; C – концентрация раствора окрашенного вещества, моль·л⁻¹; l – толщина поглощающего слоя раствора (ширина кюветы фотоэлектрокolorиметра), см.

График зависимости $D = f(C)$ представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат (рис. 2.1), так как параметры ε и l являются постоянными. Этот график позволяет определить концентрацию раствора окрашенного вещества (C_x) по измеренному значению его оптической плотности (D_x).

Определение количества солюбилизованного красителя судан III.

Краситель судан III не растворяется в воде, но он может растворяться в водных коллоидных растворах ПАВ, так как происходит солюбилизация его молекул в мицеллах. Сначала строят графическую зависимость оптической плотности истинных растворов красителя в бензоле от концентрации раствора (в граммах на литр). Используя данную графическую зависимость, по измеренным значениям оптической плотности (D_x) коллоидных растворов ПАВ, содержащих избыток солюбилизатора (красителя), рассчитывают C_x , представляющую не что иное как количество красителя, которое солюбилизировалось в 1 л водного раствора ПАВ заданной концентрации S , г/л. Чтобы избежать влияния рассеяния света коллоидными частицами на показатель оптической плотности систем, кювету сравнения заполняют коллоидным раствором ПАВ той же концентрации, но без солюбилизатора.

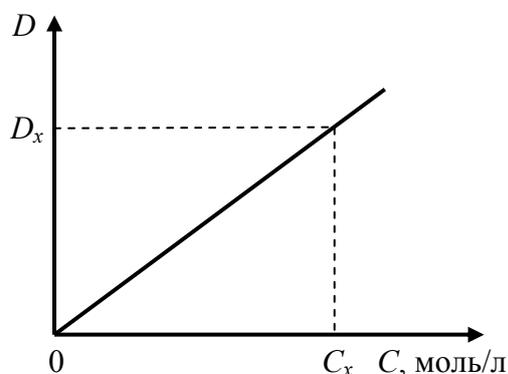


Рис. 2.1. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации

2.3. Турбидиметрический метод анализа

Турбидиметрическим методом анализа называется метод, основанный на измерении интенсивности света, прошедшего через систему, при условии, что интенсивность падающего светового

потока ослабляется в результате его *рассеяния* дисперсной системой ($I_{\text{рас}}$):

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{рас}}. \quad (2.3)$$

Согласно *теории светорассеяния* для разбавленных дисперсных систем, содержащих сферические, не поглощающие свет частицы, диаметр которых составляет $\leq 0,1$ длины волны падающего света, интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна количеству частиц в единице объема (ν , частиц/см³) и квадрату объема одной частицы (V , см³/частица):

$$I_{\text{рас}} \approx \nu \cdot V^2. \quad (2.4)$$

Количественной характеристикой способности системы рассеивать свет является *мутность системы* (τ , см⁻¹), которая показывает долю света, рассеянного частицами дисперсной фазы, по отношению к интенсивности падающего на систему света:

$$\tau = \frac{I_{\text{рас}}}{I_0}. \quad (2.5)$$

Мутность системы связана с ее оптической плотностью D :

$$\tau = \frac{2,303 \cdot D}{l}, \quad (2.6)$$

где l – толщина слоя системы, через которую проходит свет (ширина кюветы, в которой находится исследуемая система), см.

Определение критической концентрации мицеллообразования. Истинный водный раствор коллоидного поверхностно-активного вещества не рассеивает свет, так как является гомогенной системой, поэтому с ростом содержания ПАВ в истинном растворе значение его оптической плотности остается практически постоянным и минимальным. Мицеллы, образующиеся в системе, начиная с некоторого их размера, обладают способностью рассеивать свет. С увеличением концентрации коллоидного раствора значение оптической плотности (или мутности) будет расти, так как увеличивается количество мицелл и их размер, а также изменяется их форма. Для определения ККМ необходимо построить графики зависимости $D = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $\tau = f(C_{\text{ПАВ}})$. За значение ККМ принимают минимальную концентрацию, при которой происходит увеличение оптической плотности или мутности раствора по сравнению с минимальным значением этих параметров, соответствующим истинным растворам ПАВ.

2.4. Методика получения эмульсии диспергационным методом на перемешивающем устройстве

Получение эмульсий данным методом осуществляют с использованием устройства фирмы ИКА (Германия) или аналогичного оборудования, обеспечивающего перемешивание системы с регулируемой скоростью (рис. 2.2).

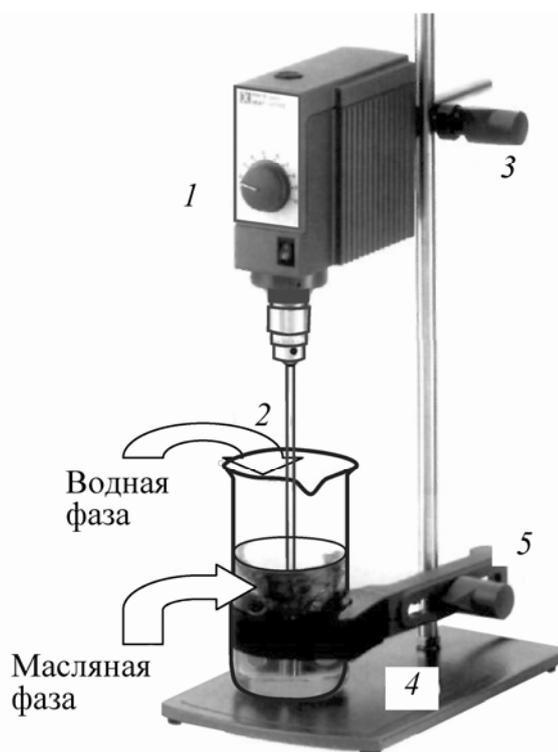


Рис. 2.2. Установка для получения эмульсий:
1 – переключатель скорости вращения; 2 – мешалка;
3 – держатель; 4 – штатив; 5 – устройство закрепления стакана

Метод предполагает отдельное нагревание как водной, так и масляной фаз до определенной температуры (70–75°C). Подогрев масляной фазы осуществляют в стеклянном стакане на водяной бане. Водная фаза подогревается в другом стеклянном стакане на электрической плитке. В водную фазу перед нагреванием добавляют стабилизатор (поверхностно-активное вещество). Стакан с нагретой масляной фазой помещают в устройство для получения эмульсий и закрепляют в нем. Включают перемешивающее устройство (скорость вращения мешалки составляет 250–300 об./мин). Водная фаза добавляется к масляной медленно (по каплям) при

постоянном перемешивании. Перемешивание осуществляют до тех пор, пока температура смеси не понизится до 60°C. Затем скорость вращения мешалки увеличивают до 1200 об./мин, продолжают перемешивание в течение 5 мин и проводят дальнейшее охлаждение полученной эмульсии до температуры 35–40°C при перемешивании со скоростью вращения 250–300 об./мин.

2.5. Методика получения эмульсии диспергационным методом по способу прерывистого ручного встряхивания

Способ прерывистого ручного встряхивания является разновидностью диспергационного метода получения эмульсий, который предполагает смешивание масляной и водной фаз в присутствии стабилизатора при комнатной температуре. Он не используется в промышленных масштабах, но часто применяется для лабораторных исследований, так как является наиболее простым в исполнении.

Установлено, что прерывистое ручное встряхивание с интервалами между толчками гораздо более эффективно, чем непрерывное. Плоская поверхность между двумя несмешивающимися жидкостями (водная и масляная фазы) становится волнистой и деформируется при каждом толчке. Эта волнистость возрастает, приобретая вид пальцевидных отростков, которые затем разрушаются на малые капли.

Размер капель получаемых по данному способу эмульсий зависит от следующих параметров:

- количество серий встряхиваний;
- количество толчков в одной серии;
- промежуток времени между сериями встряхиваний.

Подбор этих параметров осуществляется индивидуально для каждой системы, т. е. зависит от качественного и количественного состава получаемой эмульсии.

2.6. Методика получения пен на приборе Росс – Майлса

Данный метод получения пен относится к диспергационным. Схема прибора Росс – Майлса представлена на рис. 2.3. Порядок работы на приборе следующий. Готовят 250 мл водного раствора поверхностно-активного вещества заданной концентрации. Исследуемый раствор ПАВ объемом 50 мл вливают в мерный цилиндр 4 по стенке таким образом, чтобы не образовалась пена. Через 10 мин

в пипетку 5 с помощью резиновой груши вводят 200 мл раствора, следят за тем, чтобы не образовалась пена. Пипетку с раствором закрепляют в штатив таким образом, чтобы ее выходное отверстие находилось в центре на расстоянии 900 мм от уровня жидкости в цилиндре. Затем открывают кран пипетки. По истечении раствора из пипетки включают секундомер и через заданные промежутки времени измеряют высоту всей системы и высоту жидкости, не пошедшей на образование пены.

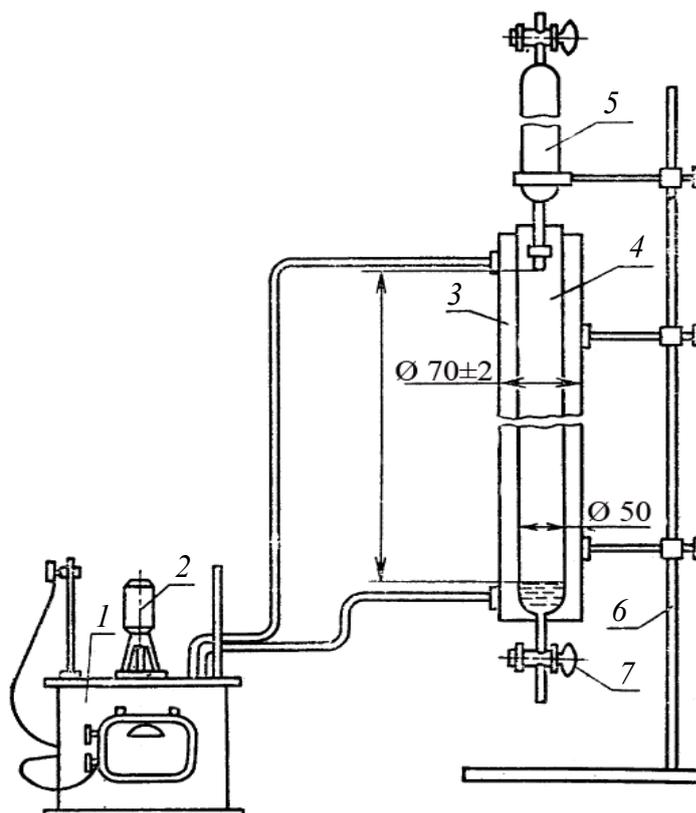


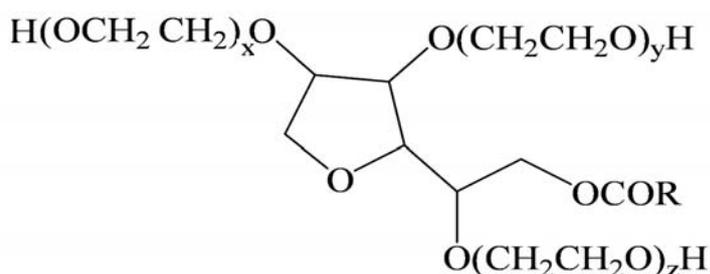
Рис. 2.3. Прибор Росс – Майлса:
 1 – термостат; 2 – регулятор; 3 – водяная рубашка;
 4 – мерный цилиндр; 5 – пипетка; 6 – штатив; 7 – вентиль

После проведения измерений установку промывают водой до тех пор, пока в цилиндре после истечения воды не останется следов пены. Затем проводят однократное ополаскивание дистиллированной водой. При получении пены из нескольких растворов ПАВ с различными концентрациями эксперимент следует начинать с раствора с меньшей концентрацией. В этом случае перед работой со следующим раствором достаточно однократно ополоснуть цилиндр дистиллированной водой.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Характеристика химикатов

- 1 – Genapol LRO (смесь диэтоксилаурилсульфата и диэтокси-миристилсульфата натрия) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11,13}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{SO}_3\text{Na}$;
2 – Техарон К12G (лаурилсульфат натрия) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSO}_3\text{Na}$;
3 – Стромфог А25 (смесь этоксилированных цетилового и стеарилового спиртов) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15,17}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{25}\text{H}$;
4 – Додecilсульфат натрия $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OSO}_3\text{Na}$;
5 – TWEEN 20 (полиоксиэтилен (20) сорбитан монолаурат);
6 – TWEEN 80 (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат)

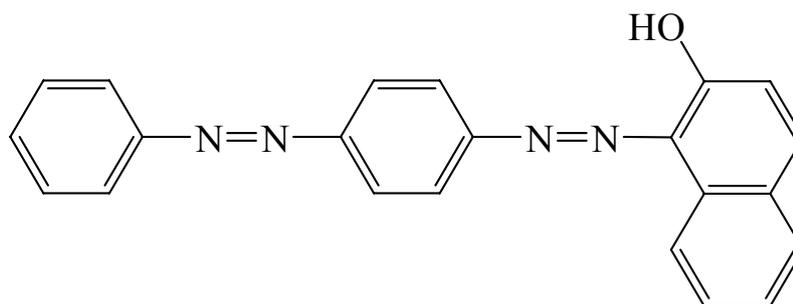


где $x + y + z = 20$;

TWEEN 20 $\text{R}=(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$;

TWEEN 80 $\text{R}=(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$;

7 – Краситель судан III



8 – Стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$;

9 – Пальмитиновая кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$;

10 – Бензол C_6H_6 ;

11 – Гидроксид калия KOH.

3.2. Лабораторная работа № 1 Определение критической концентрации мицеллообразования

Оборудование, приборы, реактивы: рефрактометр ИРФ-454, фотоэлектроколориметр, две кюветы (ширина $l = 5$ см), стеклянные колбы, водные растворы поверхностно-активных веществ.

Часть 1. Определение критической концентрации мицеллообразования рефрактометрическим методом

1. Из исходного водного раствора ПАВ с известной концентрацией ($C_{исх}$, г/л) приготовить растворы с заданными концентрациями ($C_{приг}$, г/л). Объем растворов 20 мл. Расчет производить по формуле

$$C_{исх} \cdot V_{исх} = C_{приг} \cdot V_{приг}$$

2. На рефрактометре измерить показатели преломления (n) на границах раздела «водный раствор ПАВ – воздух».

3. Рассчитать $\ln C$.

4. Полученные данные занести в таблицу:

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{приг}$, г/л								
$\ln C$								
n								

5. Построить график $n = f(\ln C)$.

6. Графическим методом определить критическую концентрацию мицеллообразования ККМ (г/л).

Часть 2. Определение критической концентрации мицеллообразования турбидиметрическим методом

1. На фотоэлектроколориметре измерить оптическую плотность растворов (D), приготовленных в первой части лабораторной работы. Длина волны $\lambda = 440$ нм, кювета сравнения заполняется дистиллированной водой.

2. По формуле (2.6) рассчитать мутность растворов τ , см^{-1} .

3. Полученные данные занести в таблицу:

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{приг}$, г/л								
$\ln C$								
τ								

4. Построить график $\tau = f(\ln C)$.
5. Графическим методом определить критическую концентрацию мицеллообразования ККМ (г/л).
6. Рассчитать среднее значение ККМ, полученное двумя методами анализа.
7. Рассчитать молярную массу ПАВ и выразить среднее значение ККМ (моль/л).
8. Изобразить схематически виды мицелл, которые могут образоваться в коллоидном растворе исследованного ПАВ с учетом его природы и полярности среды.

 Для защиты лабораторной работы № 1 необходимо знать: методическую (разд. 2.1 и 2.3), экспериментальную (разд. 3.2) и теоретическую (разд. 1.1) части.

3.3. Лабораторная работа № 2

Определение солюбилизующей способности коллоидных растворов по отношению к бензолу

Оборудование, приборы, реактивы: рефрактометр ИРФ-454, стеклянные колбы, водный коллоидный раствор поверхностно-активного вещества, бензол, пипетка на 10 мл, микропипетка.

1. В восемь пробирок поместить по 10 мл коллоидного раствора ПАВ с известной концентрацией ($C_{\text{ПАВ}}$, г/л) и добавить в каждую заданный объем бензола ($V_{\text{бензола}}$, мл).
2. Закрыть пробирки пробками, перемешивать содержимое в течение минуты, не встряхивая. Поместить пробирки в штатив.
3. Через 30 мин еще раз перемешать содержимое пробирок в течение минуты и измерить показатели преломления систем на рефрактометре.
4. Полученные данные занести в таблицу:

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{бензола}}$, мл								
n								

5. Построить график $n = f(V_{\text{бензола}})$.
6. Графическим методом определить максимальный объем солюбилизированного бензола (V_{max} , мл) в коллоидном растворе поверхностно-активного вещества.

7. Объяснить механизм внедрения молекул солюбилизатора в мицеллу.



Для защиты лабораторной работы № 2 необходимо знать: методическую (разд. 2.1), экспериментальную (разд. 3.3) и теоретическую (разд. 1.1) части.

3.4. Лабораторная работа № 3 Определение солюбилизирующей способности коллоидных растворов по отношению к красителю судан III

Оборудование, приборы, реактивы: фотоэлектроколориметр, две кюветы (ширина 0,3 см), стеклянные колбы, водный раствор поверхностно-активного вещества, навески красителя судан III.

1. Из исходного водного раствора ПАВ с известной концентрацией ($C_{\text{исх}}$, г/л) приготовить 5 растворов ПАВ заданных концентраций ($C_{\text{приг}}$, г/л). Объем растворов 20 мл. Расчет производить по формуле

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}}$$

2. В каждый раствор поместить по навеске красителя (около 5 г) и поставить системы на встряхиватель на 20 мин.

3. По данным, представленным в таблице, построить калибровочный график зависимости оптической плотности (D) от концентрации красителя ($C_{\text{крас}}$, г/л) в бензольном растворе:

$C_{\text{крас}} \cdot 10^2$, г/л	0,25	0,50	0,99	1,98	4,40
D	0,05	0,12	0,22	0,45	0,98

4. Выключить встряхиватель и через 5 мин произвести измерение оптической плотности систем (D) на фотоэлектроколориметре. Длина волны $\lambda = 490$ нм, кювета сравнения заполняется коллоидным раствором ПАВ с соответствующей концентрацией ($C_{\text{приг}}$, г/л). Окрашенные солюбилизатором растворы ПАВ следует наливать в кювету аккуратно, чтобы не попали частички красителя, который не солюбилизировал, так как был взят в избыточном количестве.

5. По полученным значениям оптической плотности с помощью калибровочного графика определить в каждом опыте количество красителя, которое солюбилизировалось в 1 л коллоидного раствора ПАВ заданной концентрации (S , г/л).

6. Рассчитать молярную массу красителя и определить количество солюбилизата, которое солюбилизировалось в 1 л коллоидного раствора ПАВ, S_M (моль/л).

7. Полученные данные занести в таблицу:

Номер опыта	1	2	3	4	5
$C_{\text{ПАВ}}$, г/л					
D					
S , г/л					
S_M , моль/л					

8. Построить график зависимости $S_M = f(C_{\text{ПАВ}})$.



Для защиты лабораторной работы № 3 необходимо знать: методическую (разд. 2.2), экспериментальную (разд. 3.4) и теоретическую (разд. 1.1) части.

3.5. Лабораторная работа № 4

Получение эмульсии диспергационным методом по способу прерывистого ручного встряхивания и определение ее устойчивости

Оборудование, приборы, реактивы: 10 пробирок с пробками, штатив, бензол, водный раствор поверхностно-активного вещества, секундомер.

1. В пробирку отмерить 6 мл бензола и добавить 4 мл водного раствора ПАВ. Закрыть пробирку пробкой, приготовить эмульсию по варианту № 1 (см. таблицу), зафиксировать время приготовления.

Номер варианта	Количество серий встряхиваний	Количество толчков в серии	Промежуток времени, с
1	5	2	20
2	7	1	10
3	4	3	20
4	6	2	20
5	5	1	30
6	6	3	10

2. Поставить пробирку с эмульсией в штатив и определить промежуток времени, через который эмульсия начнет расслаиваться (т. е. произойдет выделение 1 мл второго слоя).

3. Аналогичным образом (см. п. 1) приготовить эмульсии по вариантам 2–5 и определить время расслоения этих эмульсий.

4. Установить, какой из режимов позволяет получить наиболее устойчивую эмульсию.

5. Для наиболее устойчивой эмульсии определить тип, установить, какой фактор стабилизации обеспечивает ее устойчивость, исходя из природы используемого стабилизатора. Схематически изобразить, как происходит стабилизация капель.

! Для защиты лабораторной работы № 4 необходимо знать: методическую (разд. 2.5), экспериментальную (разд. 3.5) и теоретическую (разд. 1.2) части.

3.6. Лабораторная работа № 5. Получение эмульсии диспергационным методом на перемешивающем устройстве

Оборудование, приборы, реактивы: установка для получения эмульсий, водяная баня, термометр, стеклянные стаканы объемом 150 мл, стеариновая кислота, пальмитиновая кислота, 10%-й водный раствор КОН.

1. В одном стакане приготовить масляную фазу (согласно варианту, представленному в таблице), расплавить на водяной бане и нагреть до температуры 70–75°C.

Номер варианта	Содержание компонентов масляной фазы, г		Содержание компонентов водной фазы, мл	
	стеариновая кислота	пальмитиновая кислота	10%-й раствор КОН	вода
1	10	10	10	70
2	5	10	8	77
3	10	5	7	82
4	5	5	6	84
5	10	–	6	84
6	–	10	5	85

2. В другом стакане приготовить водную фазу (согласно варианту) и нагреть на электрической плитке до температуры 70–75°C.

3. Приготовить эмульсию на перемешивающем устройстве согласно методике, описанной в разд. 2.4.

4. Отобрать в пробирку небольшое количество охлажденной эмульсии и наблюдать за ее устойчивостью. Определить фактор стабилизации полученной эмульсии. Написать возможное строение структурной единицы дисперсной фазы.

5. Аналогичным образом приготовить эмульсии по остальным вариантам.



Для защиты лабораторной работы № 5 необходимо знать: методическую (разд. 2.4), экспериментальную (разд. 3.6) и теоретическую (разд. 1.2) части.

3.7. Лабораторная работа № 6

Получение пен методом встряхивания и определение их кратности

Оборудование, приборы, реактивы: 6 стеклянных колб, мерная колба объемом 50 мл, цилиндр с пробкой объемом 100 мл, секундомер, водный раствор поверхностно-активного вещества.

1. Из исходного водного раствора ПАВ с известной концентрацией ($C_{\text{исх}}$, г/л) приготовить 6 растворов ПАВ заданных концентраций ($C_{\text{приг.}i}$, г/л). Объем растворов 20 мл. Расчет производить по формуле

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{приг.}} \cdot V_{\text{приг.}}$$

2. В цилиндр налить 10 мл приготовленного раствора ПАВ с концентрацией $C_{\text{приг.}1}$, закрыть цилиндр пробкой и встряхивать в течение 20 с.

3. Поставить цилиндр на ровную поверхность и измерить высоту всей системы ($H_{\text{сист}}$, мм) и высоту жидкости, не пошедшей на образование пены ($H_{\text{ост}}$, мм). Опыт (по п. 2) повторить 3 раза и рассчитать средние значения этих величин.

4. Провести аналогичные эксперименты (т. е. п. 2 и 3) для растворов с концентрациями $C_{\text{приг.}2}$, $C_{\text{приг.}3}$, $C_{\text{приг.}4}$, $C_{\text{приг.}5}$ и $C_{\text{приг.}6}$.

5. По полученным средним значениям рассчитать высоту образовавшейся пены по формуле

$$H_{\text{пены}} = H_{\text{сист}} - H_{\text{ост}}$$

6. Рассчитать кратность (β) полученных пен по формуле

$$\beta = \frac{H_{\text{пены}}}{10 - H_{\text{ост}}}$$

7. Полученные данные занести в таблицу; построить графики зависимостей $H_{\text{пены}} = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $\beta = f(C_{\text{ПАВ}})$.

Номер опыта	$C_{\text{приг.}i}$, г/л	$H_{\text{сист.}}$, мм				$H_{\text{ост.}}$, мм				$H_{\text{пены}}$, мм	β
		1	2	3	сред.	1	2	3	сред.		
1											
2											
3											
4											
5											
6											

8. Установить, к какому классу по кратности относится каждая из полученных пен.

! Для защиты лабораторной работы № 6 необходимо знать: экспериментальную (разд. 3.7) и теоретическую (разд. 1.3) части.

3.8. Лабораторная работа № 7 Получение пен на приборе Росс – Майлса. Изучение влияния природы пенообразователя на его пенообразующую способность и устойчивость полученных пен

Оборудование, приборы, реактивы: прибор Росс – Майлса, мерная колба объемом 250 мл, стеклянные колбы объемом 500 мл, водный раствор поверхностно-активного вещества, секундомер.

1. Из исходных водных растворов различных ПАВ с известными концентрациями ($C_{\text{исх.}i}$, г/л) в колбах приготовить растворы этих ПАВ с одинаковой заданной концентрацией ($C_{\text{приг.}}$, г/л). Объем приготавливаемых растворов 250 мл. Расчет производить по формуле

$$C_{\text{исх.}} \cdot V_{\text{исх.}} = C_{\text{приг.}} \cdot V_{\text{приг.}}$$

2. Приготовленный раствор первого ПАВ разделить на две части: 50 мл поместить в мерный цилиндр прибора Росс – Майлса, а 200 мл ввести с помощью резиновой груши в пипетку установки.

3. Пипетку закрепить в штатив и открыть кран.

4. После истечения раствора из пипетки включить секундомер и измерить высоту жидкости, не пошедшей на образование пены ($H_{\text{ост.}}$, мм), и высоту всей системы ($H_{\text{сист.}}$, мм) через 30 с и через 5 мин.

5. Промыть установку водой, сполоснуть дистиллированной водой.

6. Повторить эксперимент по п. 3–6 с раствором второго ПАВ, затем третьего и т. д.

7. Рассчитать пенное число по формуле $H_0 = H_{\text{сист}} - H_{\text{ост}}$ и высоту пены (через 5 мин) по формуле $H_5 = H_{\text{сист}} - H_{\text{ост}}$.

8. Рассчитать устойчивость пены Y , %, по формуле

$$Y = \frac{H_5}{H_0} \cdot 100.$$

9. Полученные данные занести в таблицу:

Номер опыта	ПАВ	Результаты измерений						Y, %
		через 30 с			через 5 мин			
		$H_{\text{сист}}$, мм	$H_{\text{ост}}$, мм	H_0 , мм	$H_{\text{сист}}$, мм	$H_{\text{ост}}$, мм	H_5 , мм	
1								
2								
3								
4								

10. Проанализировать полученные данные с учетом строения молекул исследованных ПАВ.



Для защиты лабораторной работы № 7 необходимо знать: методическую (разд. 2.6), экспериментальную (разд. 3.8) и теоретическую (разд. 1.3) части.

3.9. Лабораторная работа № 8 Получение пен на приборе Росс – Майлса и изучение кинетики их устойчивости

Оборудование, приборы, реактивы: прибор Росс – Майлса, мерная колба объемом 250 мл, стеклянные колбы, водный раствор ПАВ.

1. Из исходного водного раствора ПАВ с известной концентрацией ($C_{\text{исх}}$, г/л) приготовить 5 растворов с заданными концентрациями ($C_{\text{приг.}i}$, г/л). Объем приготавливаемых растворов 250 мл. Расчет производить по формуле

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг.}}$$

2. Первый раствор с концентрацией $C_{\text{приг.1}}$ разделить на две части: 50 мл поместить в мерный цилиндр прибора Росс – Майлса, а 200 мл ввести с помощью резиновой груши в пипетку установки.

3. Пипетку закрепить в штатив и открыть кран.

4. После истечения всего раствора из пипетки включить секундомер и измерить высоту жидкости, не пошедшей на образование пены ($H_{\text{ост}}$, мм), и высоту всей системы ($H_{\text{сист}}$, мм) через 30 с а также через 1, 2, 3, 4 и 5 мин.

5. Рассчитать высоту образовавшейся пены ($H_{\text{пены}}$, мм) через все заданные промежутки времени: H_0 , H_1 , H_2 , H_3 , H_4 и H_5 .

6. Рассчитать устойчивость пены Y , %, полученной из раствора ПАВ с концентрацией $C_{\text{приг.1}}$, по формуле

$$Y = \frac{H_5}{H_0} \cdot 100.$$

7. Полученные результаты занести в таблицу:

Показатель	Результаты измерений для раствора ПАВ с концентрацией $C_{\text{приг.1}}$ через промежутки времени τ					
	30 с	1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин
$H_{\text{сист}}$, мм						
$H_{\text{ост}}$, мм						
$H_{\text{пены } i}$, мм						
Y , %	–	–	–	–	–	

8. Промыть установку водой, сполоснуть дистиллированной водой.

9. Повторить эксперимент по п. 2–7 для раствора с концентрацией $C_{\text{приг.2}}$, затем для раствора с концентрацией $C_{\text{приг.3}}$ и т. д. Все полученные данные занести в аналогичные соответствующие таблицы.

10. Построить графики зависимостей пенного числа и устойчивости пен от концентрации раствора ПАВ: $H_0 = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $Y = f(C_{\text{ПАВ}})$.

11. Для растворов всех исследованных концентраций построить кинетические кривые процесса разрушения пен во времени: $H_{\text{пены}} = f(\tau)$.



Для защиты лабораторной работы № 8 необходимо знать: методическую (разд. 2.6), экспериментальную (разд. 3.9) и теоретическую (разд. 1.3) части.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989.
3. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, И. Ф. Лещенко. – М.: Агар, 2003.
4. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995.
5. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005.

Дополнительная

1. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода и [др.]. – М.: Мир, 1966.
2. Эмульсии / под. ред. Ф. Шермана. – Л.: Химия, 1972.
3. Тихомиров, В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – М.: Химия, 1975.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
1.1. Коллоидные растворы поверхностно-активных веществ	4
1.1.1. Классификации поверхностно-активных веществ	4
1.1.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных по- верхностно-активных веществ	5
1.1.3. Солюбилизация	9
1.2. Эмульсии	11
1.2.1. Классификация эмульсий.....	11
1.2.2. Методы получения эмульсий	12
1.2.3. Стабилизация эмульсий	14
1.3. Пены.....	17
1.3.1. Способы получения пен	17
1.3.2. Основные характеристики пен	20
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	23
2.1. Рефрактометрический метод анализа	23
2.2. Фотоколориметрический метод анализа.....	24
2.3. Турбидиметрический метод анализа.....	25
2.4. Методика получения эмульсии диспергационным ме- тодом на перемешивающем устройстве	27
2.5. Методика получения эмульсии диспергационным ме- тодом по способу прерывистого ручного встряхивания.....	28
2.6. Методика получения пен на приборе Росс – Майлса.....	28
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
3.1. Характеристика химикатов	30
3.2. Лабораторная работа № 1. Определение критической концентрации мицеллообразования	31
3.3. Лабораторная работа № 2. Изучение солюбилизирую- щей способности коллоидных растворов по отношению к бензолу.....	32
3.4. Лабораторная работа № 3. Определение солюбилизи- рующей способности коллоидных растворов по отноше- нию к красителю судан III.....	33

3.5. Лабораторная работа № 4. Получение эмульсии диспергационным методом по способу прерывистого ручного встряхивания и определение ее устойчивости	34
3.6. Лабораторная работа № 5. Получение эмульсии диспергационным методом на перемешивающем устройстве...	35
3.7. Лабораторная работа № 6. Получение пен методом встряхивания и определение их кратности	36
3.8. Лабораторная работа № 7. Получение пен на приборе Росс – Майлса. Изучение влияния природы пенообразователя на его пенообразующую способность и устойчивость полученных пен	37
3.9. Лабораторная работа № 8. Получение пен на приборе Росс – Майлса и изучение кинетики их устойчивости.....	38
ЛИТЕРАТУРА	40

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Составители: **Эмелло** Галина Геннадьевна
Крисько Любовь Яковлевна
Богдан Екатерина Олеговна

Редактор *П. В. Васильева*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 28.08.2013. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,4. Уч.-изд. л. 2,6.
Тираж 500 экз. Заказ 338.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549428 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.