

# ***ЭМУЛЬСИИ***

Классификация эмульсий. Механизм образования и стабилизации эмульсий. Эмульгаторы

## **Эмульсии-**

Лиофобные коллоидные системы Ж/Ж

Для образования эмульсий необходимо: а) жидкости не или малорастворимы друг в друге; б) стабилизатор (эмульгатор)

Классификация по характеру дисперсной фазы и дисперсной среды

*прямые(первого рода, м/в) и обратные(второго рода, в/м) эмульсии, эмульсии жидких металлов(Hg, Ga) в воде;*

Классификация по концентрации дисперсной фазы в системе:

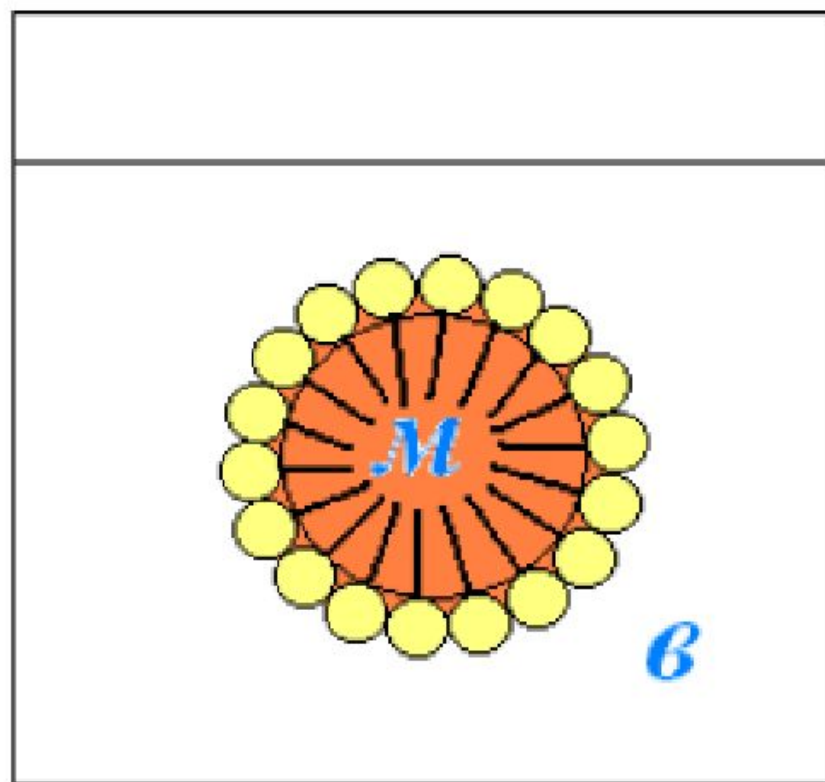
*разбавленные (0,1% ДФ,  $10^{-7}$ м, без эмульгаторов);*

*концентрированные (до 74% ДФ – максимально возможный объем недеформированных сферических капель ДФ,  $10^{-7}$ - $10^{-6}$ м и выше)*

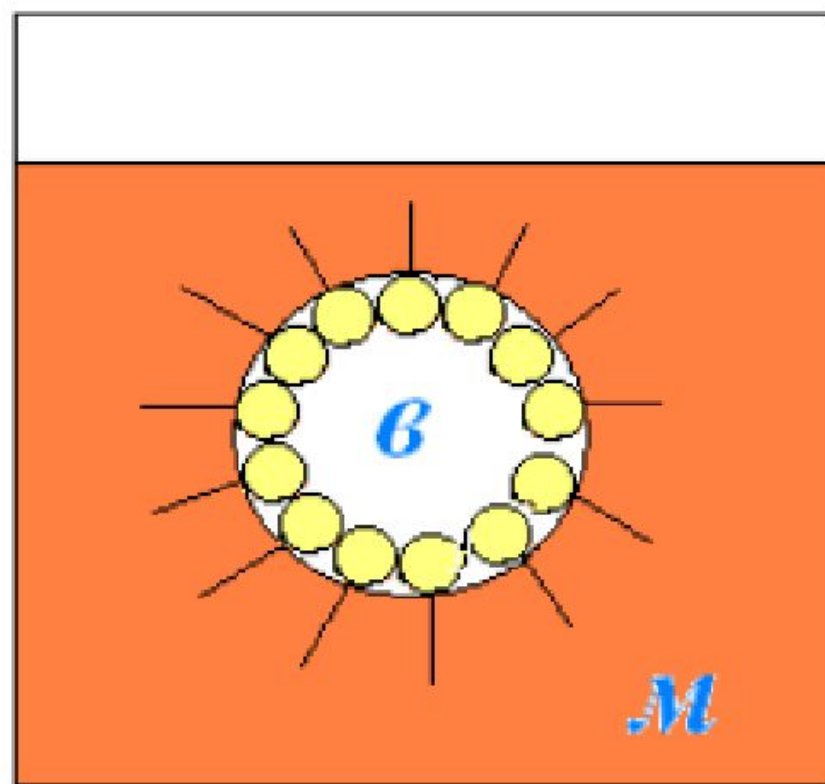
*высококонцентрированные, или желатинизированные (выше 74% ДФ, бензол в 1%-м растворе олеата Na- 99%об., толщина пленок 10 нм)*

Тип полученной эмульсии (т.е. какая жидкость будет дисперсной фазой) определяется не количеством жидкости в растворе, а в первую очередь, природой стабилизатора (эмульгатора). То есть можно получить эмульсию, где дисперсная фаза будет составлять до 99% объема. Это является отличительной особенностью эмульсий.

## ТИПЫ ЭМУЛЬСИЙ

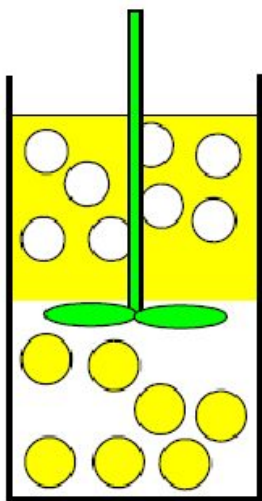
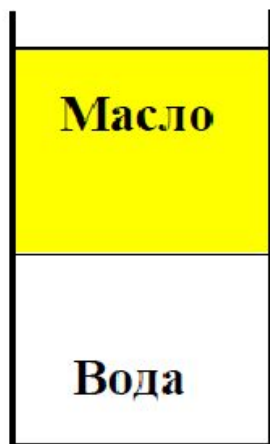


Прямая эмульсия  
«масло в воде»

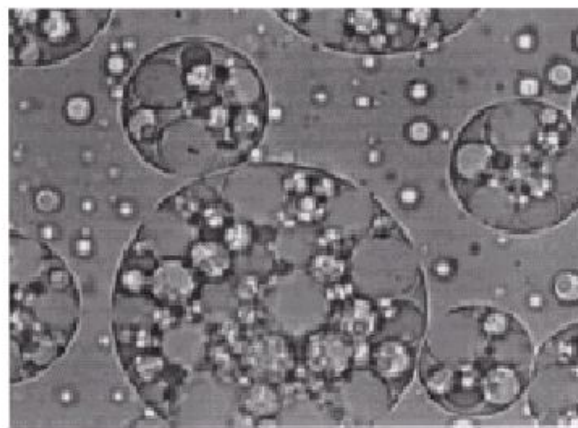
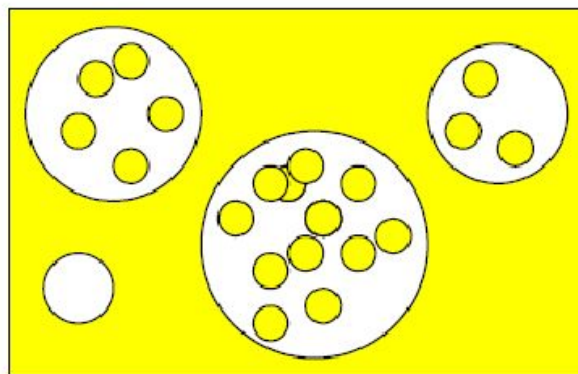


Обратная эмульсия  
"вода в масле"

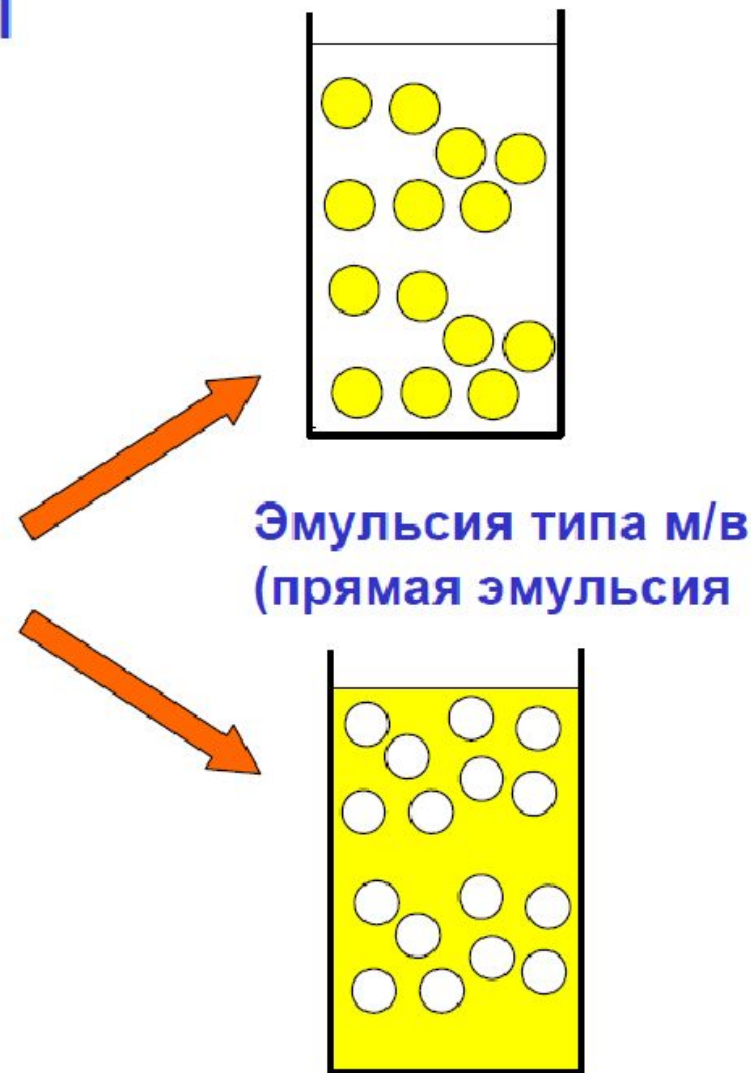
# Тип эмульсий



Эмульгирование



Смешанная  
(множественная)  
эмульсия



Эмульсия типа м/в  
(прямая эмульсия)

Эмульсия типа в/м  
(обратная эмульсия)

При диспергировании возникают эмульсии обоих типов, но "выживает" из них та, которая имеет более высокую агрегативную устойчивость, определяемую природой эмульгатора. Выбор эмульгатора определяется следующим эмпирическим правилом: эмульсии прямого типа (М/В) стабилизируются растворимыми в воде высокомолекулярными соединениями (например, белками) или водорастворимыми мылами (например, олеаты щелочных металлов). Эмульсии обратного типа (В/М) стабилизируются высокомолекулярными соединениями, растворимыми в углеводородах (например, полиизобутиленом), олеофильными смолами и мылами с поливалентными катионами (олеат кальция). Следовательно, эмульгатор должен иметь большее сродство к той жидкости, которая станет в эмульсии дисперсионной средой.

В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы эмульсии делят:

а) *на разбавленные* (содержание фазы не более 0,1% от объема эмульсии);

б) *концентрированные* (содержание фазы от 0,1% до 74% объема);

в) *высококонцентрированные* (содержание фазы более 74% объема).

Граница между двумя последними видами эмульсий определяется тем, что частицы сохраняют сферическую форму вплоть до объемной доли 74 %, что соответствует плотнейшей упаковке. Дальнейшее увеличение концентрации капель связано с деформацией частиц дисперсной фазы, приводящей к появлению новых свойств. В таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек жидкости между деформированными каплями.



При концентрации свыше 90% эмульсии приобретают свойства гелей, поэтому их называют желатинированными. Они не обладают текучестью и не способны к седиментации. Эмульсии, в которых достигнута максимально возможная концентрация, называются *предельно-концентрированными*.

От концентрации дисперсной фазы зависят основные свойства эмульсий (например, устойчивость) и методы их стабилизации.

**Методы получения эмульсий.** Эмульсии получают методами диспергирования или конденсации. Тип полученной эмульсии зависит, как отмечалось выше, в основном – от природы эмульгатора, а также от порядка смешения жидкостей, техники эмульгирования и способа введения эмульгатора.

На практике чаще используют механическое диспергирование двух жидкостей в присутствии эмульгатора путем встряхивания, перемешивания, воздействия вибрации или ультразвука, а также выдавливания дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Эмульгирование проводят в коллоидных мельницах, а также в специальных установках – эмульгаторах и роторнопульсационных аппаратах.

## Методы получения эмульсий

### 1) Конденсационные методы

*Конденсация из паров.* В дисперсионную среду инжектируется пар диспергируемой жидкости, который конденсируется в виде капель размером 1 – 20 мкм.

*«Растворение» аэрозоля (тумана).* В дисперсионную среду пропускают аэрозоль (туман), полученный конденсационным методом из пересыщенного пара будущей дисперсной фазы. При этом получают практически монодисперсные эмульсии.

*Замена растворителя.* Будущую дисперсную фазу растворяют в «хорошем» растворителе, а затем добавляют дисперсионную среду. Растворенное вещество собирается в капли и образует эмульсию. Например, бензол растворяют в этаноле, а затем добавляют воду и получают эмульсию 1-го рода М/В.

Полученные перечисленными методами эмульсии, а также некоторые природные эмульсии (например, молоко), ввиду довольно крупных капель дисперсной фазы и их полидисперсности, отличаются седиментационной неустойчивостью. Их хранение и использование затруднительно, так как они расслаиваются. Вторичное уменьшение размеров капель, сопровождающееся выравниванием их размеров, называется *гомогенизацией*. В результате образуются устойчивые высокодисперсные эмульсии с размерами частиц дисперсной фазы порядка  $10^{-7}$  м. Гомогенизированное молоко может храниться, не расслаиваясь, в течение нескольких месяцев.

Когда межфазное поверхностное натяжение на границе фаз вода–«масло» снижено изменением температуры или введением эмульгатора до очень малой величины, происходит самопроизвольное эмульгирование – образование эмульсии без внешнего перемешивания. Например, некоторые масла могут самопроизвольно эмульгироваться в воде при наличии 10 – 40% натриевых мыл. При этом получаются очень высокодисперсные системы, отличающиеся своей термодинамической устойчивостью от обычных эмульсий, агрегативная устойчивость которых временна.

Самопроизвольное эмульгирование играет существенную роль в процессах переваривания и усвоения пищи организмом. Например, при попадании жира в кишечник, вначале происходит самодиспергирование жира под действием содержащихся в желчи холиевых кислот (ПАВ), а затем полученная высокодисперсная система всасывается организмом.

Условия получения устойчивых эмульсий сходны с условиями получения зелей:

1. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или слаборастворимы друг в друге, т.е. разнополярны.

2. В системе должен присутствовать стабилизатор, который применительно к эмульсиям называется эмульгатором.

3. Дисперсность системы: чем меньше размеры капель (высокодисперсные эмульсии), тем устойчивее эмульсии.

**Устойчивость эмульсий.** Так как эмульсии являются гетерогенными системами с большой удельной поверхностью раздела фаз, то они термодинамически неустойчивы.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость эмульсий определяется их дисперсностью, различием плотностей жидкостей и вязкостью среды. Эмульсии тем устойчивее, чем меньше размер частиц, чем ближе плотности жидкостей, образующих эмульсию, и чем выше вязкость дисперсионной среды.



Агрегативная неустойчивость (коагуляция) эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капель с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капель друг с другом. Если агрегаты капель не сливаются и при определенных условиях снова расходятся, то такой процесс называется флокуляцией.

Агрегативная устойчивость в первую очередь зависит от концентрации частиц дисперсной фазы. Чем меньше число капель в единице объема эмульсии, тем меньше частота их столкновений, и тем устойчивее эмульсия. Разбавленные эмульсии могут существовать длительное время, поскольку при малой концентрации частиц вероятность их столкновения мала. Для концентрированных эмульсий требуется эмульгатор.

**Эмульгаторы.** Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. При эмульгировании всегда одновременно образуются два типа эмульсии – М/В и В/М, и только вследствие большей устойчивости «выживает» та эмульсия, которая соответствует природе примененного эмульгатора.

Эмульгаторы делятся на низкомолекулярные ПАВ, высокомолекулярные ПАВ и порошки. По средству с дисперсионной средой их классифицируют на гидрофильные и гидрофобные.

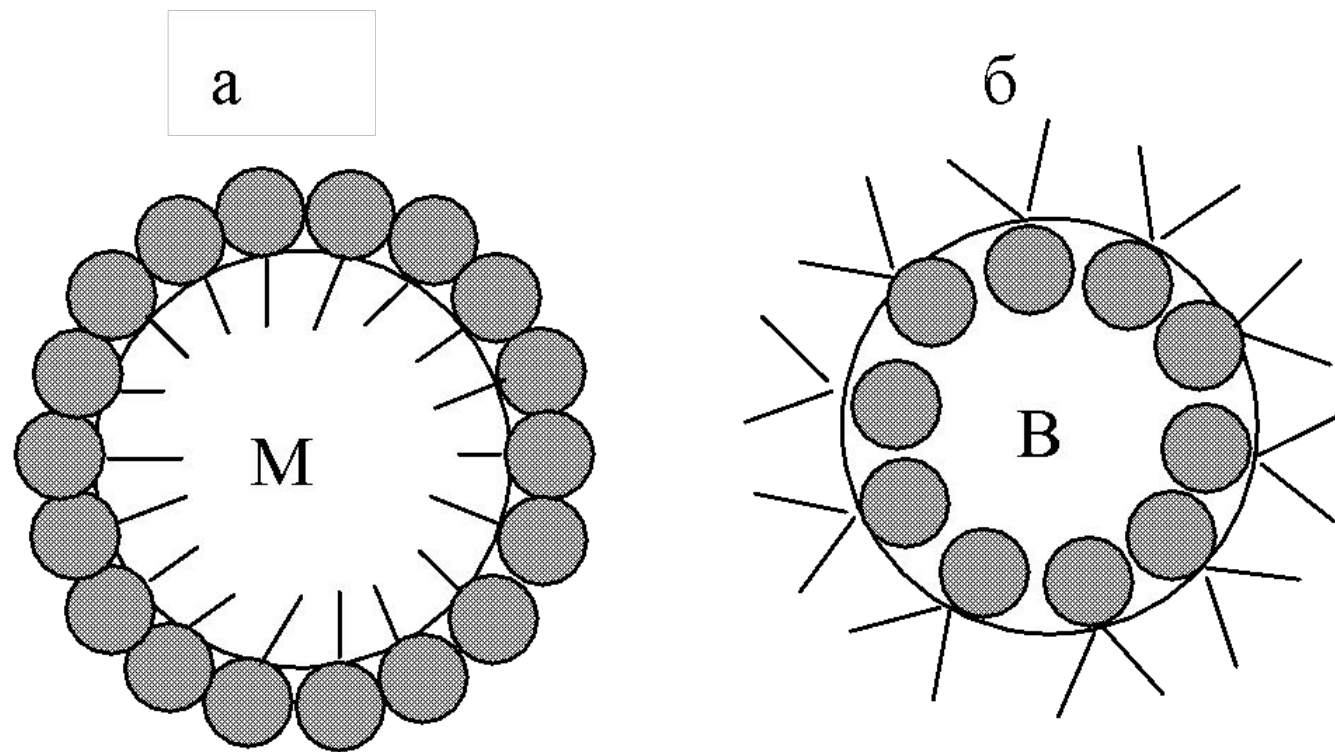
## Классификация эмульгаторов

| Тип эмульгатора        | Гидрофильные эмульгаторы для эмульсий типа м/в  | Гидрофобные эмульгаторы для эмульсий типа в/м                      |
|------------------------|---|--|
| Порошки                | $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{SiO}_2$ , глина и др. | $\text{HgI}_2$ , $\text{PbO}$ , сажа, графит и др.                 |
| Высокомолекулярные ПАВ | Желатин, казеин, альбумин, декстрины, лецитин, холевые кислоты желчи и др.  | Смолы, каучук, холестерин и др.                                    |
| Низкомолекулярные ПАВ  | Мыла щелочных металлов:<br>$\text{R} - \text{COOMe}$  | Мыла щелочноземельных металлов: $(\text{R}-\text{COO})_2\text{Me}$ |

Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов различен, но есть общие закономерности, которые характеризуются правилом Банкфорта: гидрофильные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в воде, чем в «масле» или порошки, смачиваемые водой) стабилизируют прямые эмульсии (М/В), а гидрофобные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в неполярной жидкости, или порошки, смачиваемые этой жидкостью) способствуют образованию обратных эмульсий (В/М). Другими словами, *дисперсионной средой эмульсии будет жидкость, с которой у эмульгатора большее сродство.*

По одной из современных теорий, молекулы ПАВ, взаимодействуя полярными группами с водой, а углеводородными цепями – с «маслом», образуют по обе стороны от поверхности раздела фаз соответственно гидратный и сольватный слои. Образовавшаяся сольватная или гидратная оболочка не дает капле слиться с другими каплями эмульсии. Соотношение между размерами толщины этих слоев определяет тип эмульгатора, а, следовательно, и тип эмульсии. Если гидратная оболочка толще сольватной оболочки (т.е. преобладают гидрофильные свойства), то эмульгатор имеет сродство с водной дисперсионной средой и стабилизирует прямую эмульсию. Если толще сольватная оболочка, то стабилизируется обратная эмульсия, поскольку у эмульгатора большее сродство с неполярной дисперсионной средой.

Низкомолекулярные ПАВ с длиной цепи от 12 до 18 атомов углерода проявляют наиболее выраженное эмульгирующее действие. Например, мыла щелочных металлов ( $R-COONa$ ) стабилизируют прямые эмульсии (рис.41а) и не могут образовывать устойчивые обратные эмульсии, а мыла щелочноземельных металлов ( $(R-COO)_2Ca$ ) формируют устойчивые обратные эмульсии (41б) и не стабилизируют прямые эмульсии.



*Рис.41.* Типы эмульсий:

- а) М/В (стабилизируется гидрофильным эмульгатором);
- б) В/М (стабилизируется гидрофобным эмульгатором)

## **Эмульгаторы**

1. растворимые ПАВ и ВМС
2. порошки гидрофильные или гидрофобные

### **Механизм стабилизации:**

1. гидрофильные эмульгаторы

(ПАВ, порошки, смачиваемые водой: мел, гипс, глины) – стабилизация эмульсий прямого типа

Молекулы и частицы должны располагаться со стороны дисперсионной среды, т.е. на наружной стороне капель

2. гидрофобные (лучше растворимы в масле или порошки, которые смачиваются маслом: графит, угли, сажи, кинифоль) – обратные эмульсии

Эффективной стабилизации способствует определенная дисперсность порошка.



Эффективность любого эмульгатора оценивается по двум показателям:

1) устойчивость эмульсии, стабилизированной данным эмульгатором

2) по максимальному количеству эмульсии, которая м.б. стабилизирована определенной порцией эмульгатора.

Эмульгирующая способность порошков меньше, чем растворимых эмульгаторов и объясняется образованием структурно-механического барьера.

Наибольшее эмульгирующее действие у ПАВ с числом атомов С от 12 до 18 и сильной полярной группой (ионногенной).

Число ГЛБ = 10-18 – прямые эмульсии

Число ГЛБ = 3-8 – обратные эмульсии

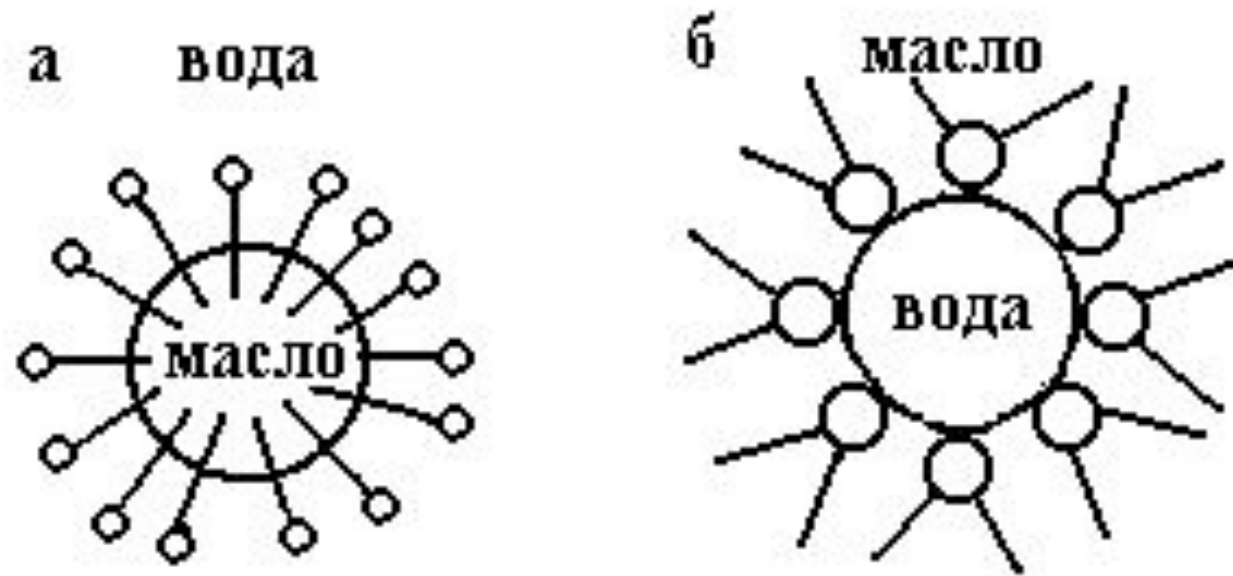


Рис.8.1. Защитные адсорбционные слои при образовании эмульсий: а) - (М/В), стабилизатор  $C_{17}H_{35}COONa$ ; б) - (В/М), стабилизатор  $(C_{17}H_{35}COO)_2Mg$ .

Особый случай представляет стабилизация эмульсий **высокодисперсными порошками**. Такая стабилизация возможна при избирательном смачивании порошков. Они должны лучше смачиваться той жидкостью, которая станет дисперсионной средой. Так, для получения эмульсий (М/В) применяют порошки с гидрофильной поверхностью: мел, кварц,  $BaSO_4$  и др. Частицы порошка прилипают к поверхности капелек дисперсной фазы (см. рис 8.2 а), причем большая часть поверхности частиц будет находиться с внешней стороны капелек, так как порошок лучше смачивается водой.

При столкновении капелек, "бронированных" порошком, коалесценция не происходит, так как масло не может преодолеть слой порошка.

Если же твердый эмульгатор лучше смачивается неполярной жидкостью (сажа, сульфиды, парафин и др.), то по тем же причинам образуется эмульсия (В/М) (рис.8.2 б). Попытка же стабилизировать эмульсию (М/В) гидрофобным порошком, а эмульсию (В/М) - гидрофильным порошком не достигнет цели. Частицы порошка в этих случаях почти полностью втянуты внутрь капелек (рис.8.2 в): при столкновении таких капель будет происходить коалесценция.

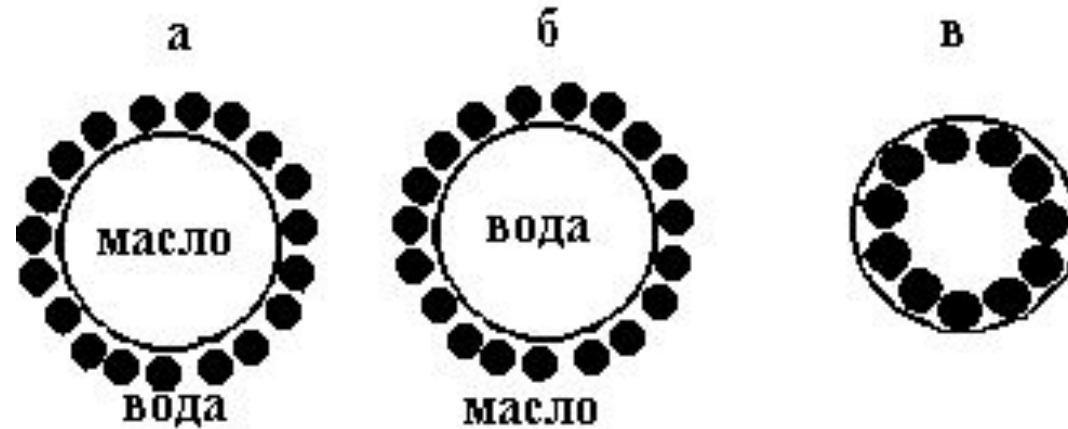


Рис.8.2. Стабилизация эмульсии высокодисперсными порошками.

*Пользуясь эффективными, правильно выбранными эмульгаторами, можно получить эмульсии требуемого типа с концентрацией дисперсной фазы вплоть до 99%.*

*Если эмульгатор недостаточно эффективен, то тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании, зависит главным образом от соотношения объёмов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объёме, обычно становится дисперсионной средой.*

Механизм стабилизации высокомолекулярными ПАВ аналогичен. Но они являются менее устойчивыми эмульгаторами, чем низкомолекулярные ПАВ.

В зависимости от типа полярной группы (ионогенные или неионогенные) капли эмульсии могут приобретать еще и заряд, что дополнительно стабилизирует ее

Разрушение эмульсии можно вызвать повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористый материал и другими физическими методами. Разрушить эмульсию можно и химическим способом, например, добавлением к ней электролита или ПАВ. При этом ПАВ должно быть более поверхностноактивно, чем эмульгатор, и не должно образовывать структурные слои, т. е. сольватные оболочки.

**Методы определения типа эмульсий.** Тип эмульсий устанавливают на основании различий физико-химических свойств полярной и неполярной жидкостей. Например, кондуктометрический метод основывается на различной электропроводимости полярной и неполярной жидкостей. Более высокие значения электрической проводимости свидетельствуют о том, что непрерывной жидкостью, т.е. дисперсионной средой, является вода, а тип эмульсии – М/В и, наоборот, для эмульсии типа В/М характерны низкие значения электропроводности, так как дисперсионной средой в этом случае является малополярная органическая жидкость. Данный метод чаще применяется для эмульсий, взятых в малом количестве.



Тип эмульсий можно определить по различной смачиваемости твердой поверхности жидкостью. Эмульсия типа М/В хорошо смачивает гидрофильную (полярную) поверхность, а типа В/М – гидрофобную. Примером может служить смачивание фильтровальной бумаги: если нанесенная на нее капля эмульсии быстро распространяется по ее поверхности, оставляя небольшую каплю в центре, то дисперсионной средой является вода, а тип эмульсии – М/В. Если эмульсия бумагой не впитывается, то эмульсия – В/М.

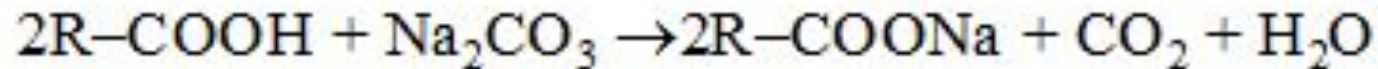
В основе метода разбавления (смешивания) лежит способность эмульсии легко разбавляться, т.е. смешиваться с жидкостью, которая является ее дисперсионной средой. Обычно определение проводят с двумя каплями эмульсии, сравнивая их способность слиться с каплей воды и каплей «масла». Если капля эмульсии сливается с каплей воды, но не сливается с каплей «масла», то тип эмульсии будет М/В, и наоборот – В/М, если капля эмульсии сливается с каплей «масла». Недостаток метода: возможность перехода дисперсной фазы в дисперсионную среду (см. ниже «обращение фаз эмульсий»).

Эмульсию одного типа можно превратить в эмульсию противоположного типа, изменив природу эмульгатора. Это явление получило название **обращение эмульсий** (обращение фаз в эмульсиях). Например, эмульсию бензола в воде, стабилизированную олеатом натрия, легко превратить в эмульсию воды в бензоле. Для этого следует добавить в эмульсию соль многовалентного иона, например, хлористый кальций. В результате реакции образуется нерастворимый в воде олеат кальция, но который способен растворяться в бензоле и стабилизировать обратную эмульсию воды в бензоле.

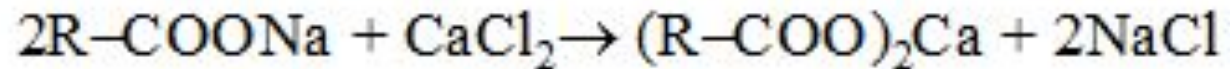
Часто в практической деятельности человека возникает обратная задача: не стабилизировать эмульсии, а разрушать их. Например, сырая нефть – эмульсия воды в углеводородах, стабилизированная смолами и асфальтенами. Содержащаяся в нефти вода способствует коррозии трубопроводов, да и перекачивание воды вместе с нефтью экономически нецелесообразно.

Обычно в таких случаях применяют т.н. **деэмульгаторы** – это короткоцепочечные ПАВ. Они, обладая более высокой поверхностной активностью, чем эмульгаторы, способны адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы эмульсий и вытеснять молекулы эмульгаторов. Однако, деэмульгаторы не способны образовывать механически прочных адсорбционных пленок. При достаточно высокой концентрации деэмульгаторы разжижают упругие структурированные слои на поверхности частиц (устраняют структурно-механический фактор устойчивости систем), вызывая коагуляцию эмульсий.

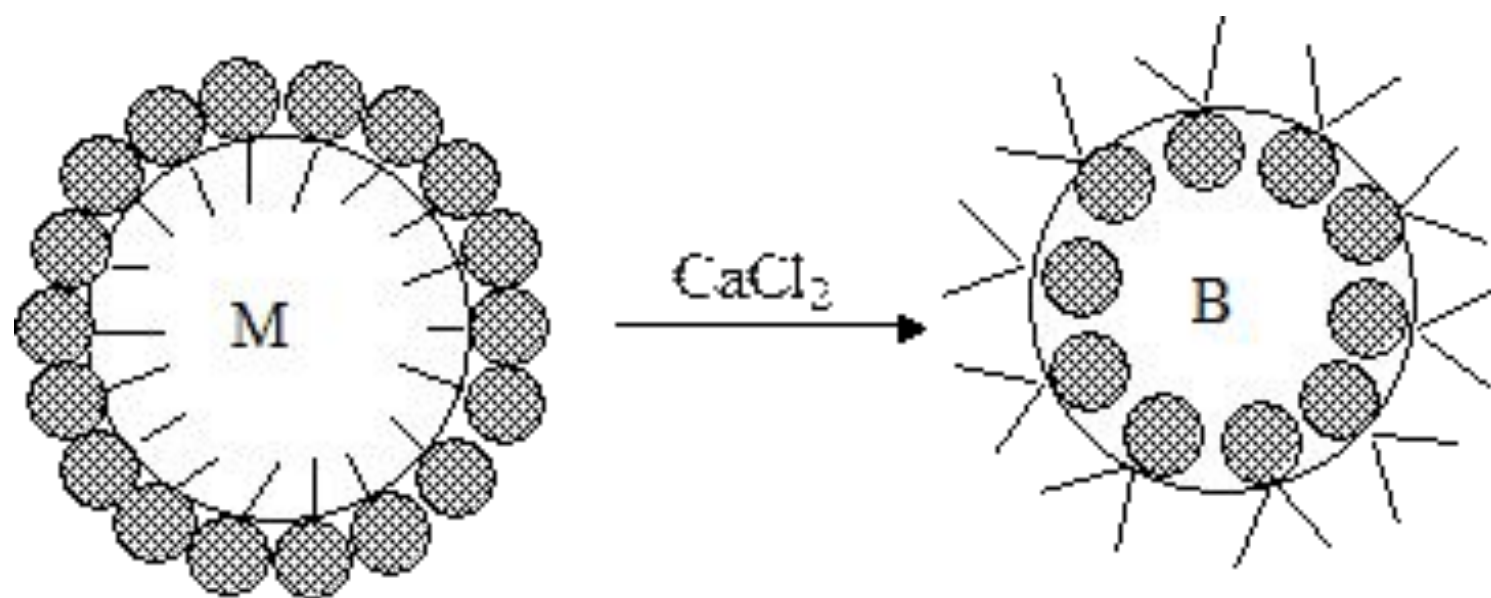
**Обращение фаз эмульсии–ЭТО** переход эмульсий прямого типа в эмульсию обратного типа и наоборот. Данное свойство характерно только эмульсиям. Практически это явление можно вызвать разными способами: изменением температуры или концентрации эмульсии, добавлением эмульгатора другого типа и т.д. Но наиболее эффективен метод изменения природы эмульгатора путем химического воздействия на него. Например, если при получении эмульсии из воды и жира добавить раствор соли щелочного металла, то образуется эмульгатор, стабилизирующий прямую эмульсию (М/В):



При добавлении в полученную эмульсию раствора соли щелочноземельного металла, гидрофильный эмульгатор превращается в гидрофобный:



При этом прямая эмульсия переходит в обратную эмульсию (рис.42)



*Рис.42.* Изменение типа эмульсии (обращение фаз).  
Пояснения в тексте

## Методы определения типа эмульсий

Тип эмульсий устанавливают на основании различий физико-химических свойств полярной и неполярной жидкостей. Например, кондуктометрический метод основывается на различной электропроводности полярной и неполярной жидкостей. Более высокие значения электрической проводимости свидетельствуют о том, что непрерывной жидкостью, т.е. дисперсионной средой, является вода, а тип эмульсии – М/В и, наоборот, для эмульсии типа В/М характерны низкие значения электропроводности, так как дисперсионной средой в этом случае является малополярная органическая жидкость. Данный метод чаще применяется для эмульсий, взятых в малом количестве.

Тип эмульсий можно определить по различной смачиваемости твердой поверхности жидкостью. Эмульсия типа М/В хорошо смачивает гидрофильную (полярную) поверхность, а типа В/М – гидрофобную. Примером может служить смачивание фильтровальной бумаги: если нанесенная на нее капля эмульсии быстро распространяется по ее поверхности, оставляя небольшую каплю в центре, то дисперсионной средой является вода, а тип эмульсии – М/В. Если эмульсия бумагой не впитывается, то эмульсия – В/М.

В основе метода разбавления (смешивания) лежит способность эмульсии легко разбавляться, т.е. смешиваться с жидкостью, которая является ее дисперсионной средой. Обычно определение проводят с двумя каплями эмульсии, сравнивая их способность слиться с каплей воды и каплей «масла». Если капля эмульсии сливается с каплей воды, но не сливается с каплей «масла», то тип эмульсии будет М/В, и наоборот – В/М, если капля эмульсии сливается с каплей «масла». Недостаток метода: возможность перехода дисперсной фазы в дисперсионную среду (см. ниже «обращение фаз эмульсий»).



Метод окрашивания основан на различной растворимости красителей в жидкостях. Водорастворимые (гидрофильные) красители, например, метиленовый синий, окрашивают воду, а маслорастворимые (гидрофобные) красители окрашивают «масло», например краситель красного цвета судан (III). Эти два красителя аккуратно перемешивают с эмульсией, и каплю полученной смеси помещают под микроскоп. Если капли дисперсной фазы будут окрашены в красный цвет, а фон (дисперсионная среда) – в синий, то это эмульсия I рода (M/B). И если фон окрашен в красный цвет, а капли – в синий, то это эмульсия II рода (B/M),



## **Эмульсии-**

Лиофобные коллоидные системы Ж/Ж

Для образования эмульсий необходимо: а) жидкости не или малорастворимы друг в друге; б) стабилизатор (эмульгатор)

Классификация по характеру дисперсной фазы и дисперсной среды

*прямые(первого рода, м/в) и обратные(второго рода, в/м) эмульсии, эмульсии жидких металлов(Hg, Ga) в воде;*

Классификация по концентрации дисперсной фазы в системе:

*разбавленные (0,1% ДФ,  $10^{-7}$ м, без эмульгаторов);*

*концентрированные (до 74% ДФ – максимально возможный объем недеформированных сферических капель ДФ,  $10^{-7}$ - $10^{-6}$ м и выше)*

*высококонцентрированные, или желатинизированные (выше 74% ДФ, бензол в 1%-м растворе олеата Na- 99%об., толщина пленок 10 нм)*

Тип полученной эмульсии (т.е. какая жидкость будет дисперсной фазой) определяется не количеством жидкости в растворе, а в первую очередь, природой стабилизатора (эмульгатора). То есть можно получить эмульсию, где дисперсная фаза будет составлять до 99% объема. Это является отличительной особенностью эмульсий.

В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы эмульсии делят:

а) *на разбавленные* (содержание фазы не более 0,1% от объема эмульсии);

б) *концентрированные* (содержание фазы от 0,1% до 74% объема);

в) *высококонцентрированные* (содержание фазы более 74% объема).

Граница между двумя последними видами эмульсий определяется тем, что частицы сохраняют сферическую форму вплоть до объемной доли 74 %, что соответствует плотнейшей упаковке. Дальнейшее увеличение концентрации капель связано с деформацией частиц дисперсной фазы, приводящей к появлению новых свойств. В таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек жидкости между деформированными каплями.

При концентрации свыше 90% эмульсии приобретают свойства гелей, поэтому их называют желатинированными. Они не обладают текучестью и не способны к седиментации. Эмульсии, в которых достигнута максимально возможная концентрация, называются *предельно-концентрированными*.

От концентрации дисперсной фазы зависят основные свойства эмульсий (например, устойчивость) и методы их стабилизации.

**Методы получения эмульсий.** Эмульсии получают методами диспергирования или конденсации. Тип полученной эмульсии зависит, как отмечалось выше, *в основном – от природы эмульгатора*, а также от порядка смешения жидкостей, техники эмульгирования и способа введения эмульгатора.

На практике чаще используют механическое диспергирование двух жидкостей в присутствии эмульгатора путем встряхивания, перемешивания, воздействия вибрации или ультразвука, а также выдавливания дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Эмульгирование проводят в коллоидных мельницах, а также в специальных установках – эмульгаторах и роторнопульсационных аппаратах.



## Методы получения эмульсий

### 1) Конденсационные методы

*Конденсация из паров.* В дисперсионную среду инжектируется пар диспергируемой жидкости, который конденсируется в виде капель размером 1 – 20 мкм.

*«Растворение» аэрозоля (тумана).* В дисперсионную среду пропускают аэрозоль (туман), полученный конденсационным методом из пересыщенного пара будущей дисперсной фазы. При этом получают практически монодисперсные эмульсии.

*Замена растворителя.* Будущую дисперсную фазу растворяют в «хорошем» растворителе, а затем добавляют дисперсионную среду. Растворенное вещество собирается в капли и образует эмульсию. Например, бензол растворяют в этаноле, а затем добавляют воду и получают эмульсию 1-го рода М/В.

Полученные перечисленными методами эмульсии, а также некоторые природные эмульсии (например, молоко), ввиду довольно крупных капель дисперсной фазы и их полидисперсности, отличаются седиментационной неустойчивостью. Их хранение и использование затруднительно, так как они расслаиваются. Вторичное уменьшение размеров капель, сопровождающееся выравниванием их размеров, называется *гомогенизацией*. В результате образуются устойчивые высокодисперсные эмульсии с размерами частиц дисперсной фазы порядка  $10^{-7}$  м. Гомогенизированное молоко может храниться, не расслаиваясь, в течение нескольких месяцев.

Когда межфазное поверхностное натяжение на границе фаз вода–«масло» снижено изменением температуры или введением эмульгатора до очень малой величины, происходит самопроизвольное эмульгирование – образование эмульсии без внешнего перемешивания. Например, некоторые масла могут самопроизвольно эмульгироваться в воде при наличии 10 – 40% натриевых мыл. При этом получают очень высокодисперсные системы, отличающиеся своей термодинамической устойчивостью от обычных эмульсий, агрегативная устойчивость которых временна.

Самопроизвольное эмульгирование играет существенную роль в процессах переваривания и усвоения пищи организмом. Например, при попадании жира в кишечник, вначале происходит самодиспергирование жира под действием содержащихся в желчи холиевых кислот (ПАВ), а затем полученная высокодисперсная система всасывается организмом.

Условия получения устойчивых эмульсий сходны с условиями получения зелей:

1. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или слаборастворимы друг в друге, т.е. разнополярны.

2. В системе должен присутствовать стабилизатор, который применительно к эмульсиям называется эмульгатором.

3. Дисперсность системы: чем меньше размеры капель (высокодисперсные эмульсии), тем устойчивее эмульсии.

**Устойчивость эмульсий.** Так как эмульсии являются гетерогенными системами с большой удельной поверхностью раздела фаз, то они термодинамически неустойчивы.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость эмульсий определяется их дисперсностью, различием плотностей жидкостей и вязкостью среды. Эмульсии тем устойчивее, чем меньше размер частиц, чем ближе плотности жидкостей, образующих эмульсию, и чем выше вязкость дисперсионной среды.

Агрегативная неустойчивость (коагуляция) эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капель с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капель друг с другом. Если агрегаты капель не сливаются и при определенных условиях снова расходятся, то такой процесс называется флокуляцией.

Агрегативная устойчивость в первую очередь зависит от концентрации частиц дисперсной фазы. Чем меньше число капель в единице объема эмульсии, тем меньше частота их столкновений, и тем устойчивее эмульсия. Разбавленные эмульсии могут существовать длительное время, поскольку при малой концентрации частиц вероятность их столкновения мала. Для концентрированных эмульсий требуется эмульгатор.

**Эмульгаторы.** Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. При эмульгировании всегда одновременно образуются два типа эмульсии – М/В и В/М, и только вследствие большей устойчивости «выживает» та эмульсия, которая соответствует природе примененного эмульгатора.

Эмульгаторы делятся на низкомолекулярные ПАВ, высокомолекулярные ПАВ и порошки. По средству с дисперсионной средой их классифицируют на гидрофильные и гидрофобные.



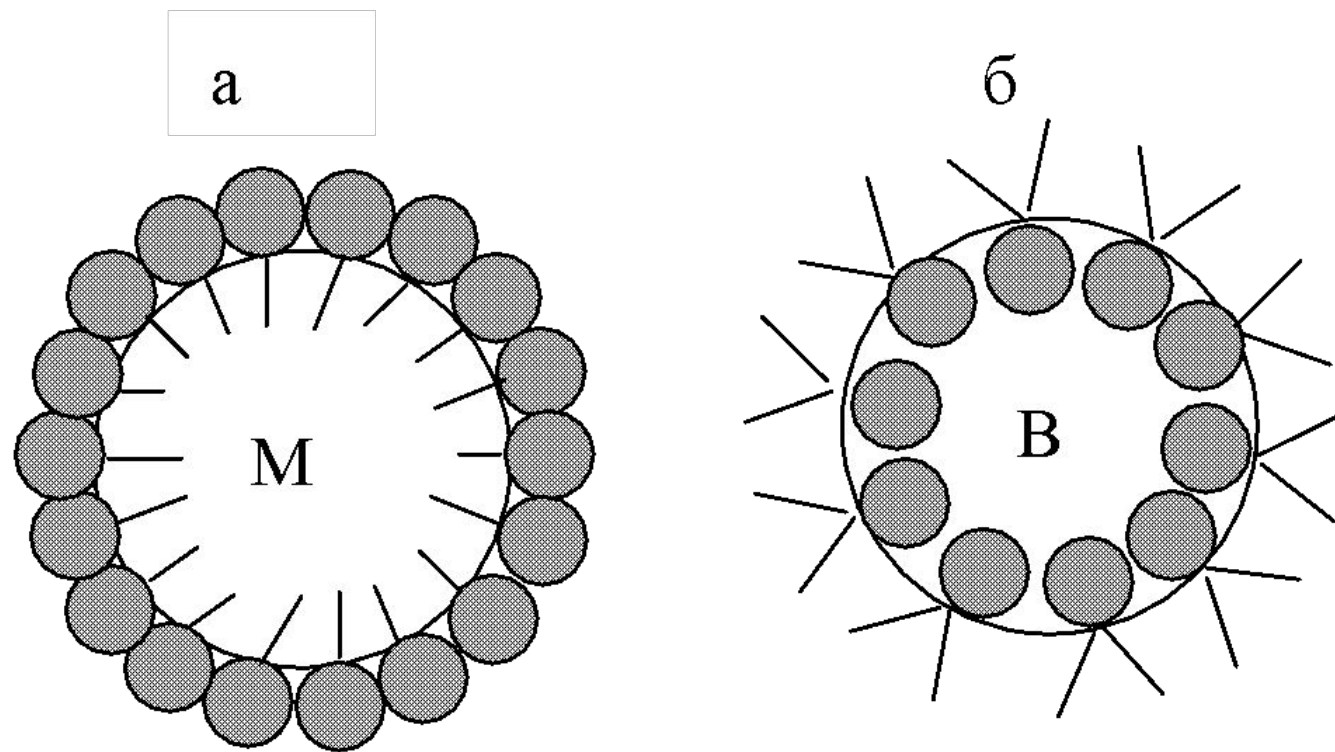
## Классификация эмульгаторов

| Тип эмульгатора        | Гидрофильные эмульгаторы для эмульсий типа м/в  | Гидрофобные эмульгаторы для эмульсий типа в/м                      |
|------------------------|---|--|
| Порошки                | $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{SiO}_2$ , глина и др. | $\text{HgI}_2$ , $\text{PbO}$ , сажа, графит и др.                 |
| Высокомолекулярные ПАВ | Желатин, казеин, альбумин, декстрины, лецитин, холевые кислоты желчи и др.  | Смолы, каучук, холестерин и др.                                    |
| Низкомолекулярные ПАВ  | Мыла щелочных металлов:<br>$\text{R} - \text{COOMe}$  | Мыла щелочноземельных металлов: $(\text{R}-\text{COO})_2\text{Me}$ |

Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов различен, но есть общие закономерности, которые характеризуются правилом Банкфорта: гидрофильные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в воде, чем в «масле» или порошки, смачиваемые водой) стабилизируют прямые эмульсии (М/В), а гидрофобные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в неполярной жидкости, или порошки, смачиваемые этой жидкостью) способствуют образованию обратных эмульсий (В/М). Другими словами, *дисперсионной средой эмульсии будет жидкость, с которой у эмульгатора большее сродство.*

По одной из современных теорий, молекулы ПАВ, взаимодействуя полярными группами с водой, а углеводородными цепями – с «маслом», образуют по обе стороны от поверхности раздела фаз соответственно гидратный и сольватный слои. Образовавшаяся сольватная или гидратная оболочка не дает капле слиться с другими каплями эмульсии. Соотношение между размерами толщины этих слоев определяет тип эмульгатора, а, следовательно, и тип эмульсии. Если гидратная оболочка толще сольватной оболочки (т.е. преобладают гидрофильные свойства), то эмульгатор имеет сродство с водной дисперсионной средой и стабилизирует прямую эмульсию. Если толще сольватная оболочка, то стабилизируется обратная эмульсия, поскольку у эмульгатора большее сродство с неполярной дисперсионной средой.

Низкомолекулярные ПАВ с длиной цепи от 12 до 18 атомов углерода проявляют наиболее выраженное эмульгирующее действие. Например, мыла щелочных металлов ( $R-COONa$ ) стабилизируют прямые эмульсии (рис.41а) и не могут образовывать устойчивые обратные эмульсии, а мыла щелочноземельных металлов ( $(R-COO)_2Ca$ ) формируют устойчивые обратные эмульсии (41б) и не стабилизируют прямые эмульсии.



*Рис.41.* Типы эмульсий:

- а) М/В (стабилизируется гидрофильным эмульгатором);
- б) В/М (стабилизируется гидрофобным эмульгатором)

Механизм стабилизации высокомолекулярными ПАВ аналогичен. Но они являются менее устойчивыми эмульгаторами, чем низкомолекулярные ПАВ.

В зависимости от типа полярной группы (ионогенные или неионогенные) капли эмульсии могут приобретать еще и заряд, что дополнительно стабилизирует ее

Разрушение эмульсии можно вызвать повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористый материал и другими физическими методами. Разрушить эмульсию можно и химическим способом, например, добавлением к ней электролита или ПАВ. При этом ПАВ должно быть более поверхностноактивно, чем эмульгатор, и не должно образовывать структурные слои, т. е. сольватные оболочки.

**Методы определения типа эмульсий.** Тип эмульсий устанавливают на основании различий физико-химических свойств полярной и неполярной жидкостей. Например, кондуктометрический метод основывается на различной электропроводимости полярной и неполярной жидкостей. Более высокие значения электрической проводимости свидетельствуют о том, что непрерывной жидкостью, т.е. дисперсионной средой, является вода, а тип эмульсии – М/В и, наоборот, для эмульсии типа В/М характерны низкие значения электропроводности, так как дисперсионной средой в этом случае является малополярная органическая жидкость. Данный метод чаще применяется для эмульсий, взятых в малом количестве.



Тип эмульсий можно определить по различной смачиваемости твердой поверхности жидкостью. Эмульсия типа М/В хорошо смачивает гидрофильную (полярную) поверхность, а типа В/М – гидрофобную. Примером может служить смачивание фильтровальной бумаги: если нанесенная на нее капля эмульсии быстро распространяется по ее поверхности, оставляя небольшую каплю в центре, то дисперсионной средой является вода, а тип эмульсии – М/В. Если эмульсия бумагой не впитывается, то эмульсия – В/М.

В основе метода разбавления (смешивания) лежит способность эмульсии легко разбавляться, т.е. смешиваться с жидкостью, которая является ее дисперсионной средой. Обычно определение проводят с двумя каплями эмульсии, сравнивая их способность слиться с каплей воды и каплей «масла». Если капля эмульсии сливается с каплей воды, но не сливается с каплей «масла», то тип эмульсии будет М/В, и наоборот – В/М, если капля эмульсии сливается с каплей «масла». Недостаток метода: возможность перехода дисперсной фазы в дисперсионную среду (см. ниже «обращение фаз эмульсий»).

Метод окрашивания основан на различной растворимости красителей в жидкостях. Водорастворимые (гидрофильные) красители, например, метиленовый синий, окрашивают воду, а маслорастворимые (гидрофобные) красители окрашивают «масло», например краситель красного цвета судан (III). Эти два красителя аккуратно перемешивают с эмульсией, и каплю полученной смеси помещают под микроскоп. Если капли дисперсной фазы будут окрашены в красный цвет, а фон (дисперсионная среда) – в синий, то это эмульсия I рода (M/B). И если фон окрашен в красный цвет, а капли – в синий, то это эмульсия II рода (B/M),