

Emulziók

Az emulziók olyan diszperz rendszerek, amelyekben a diszperz rész és a diszperzióközeg folyékony halmazállapotú.

Elvileg bármely egymással nem elegyedő folyadékpárból diszpergálással vagy kondenzálással lehet emulziót előállítani. A diszpergálás gyakorlatban legtöbbször mechanikai, esetleg elektromos vagy akusztikai energiával történik, valamint hőenergia közlésével. Laboratóriumi gyakorlatban a két folyadék erőteljes összerázásával vagy összedörzsölésével vagy megfelelő keveréssel érhetjük el a diszpergálást. Iparban legtöbbször az ún. kolloid-malmokat /tárcsás malom/ alkalmazzák, amelyben a diszpergálendő anyagot rendkívül nagy nyíróhatásnak teszik ki azért, hogy egy álló és egy nagy sebességgel forgó felület közötti szűk résen kényszerítik át. Ez a réss fokozatosan szűkíthető, amivel a nyíróigénybevételt fokozhatjuk; növelhető a nyírás továbbá a rotor fordulatszámának növelésével is. Hasonló nyíróhatáson alapul a közismert turmix berendezések működése is. Mindkét típusú berendezés fordulatszáma 8-12 000 fordulat/perc között mozog. Az emulgeáláshoz szükséges energiafelhasználás /az emulgeálás munkája/ meglehetősen nagy ezeknél a berendezéseknél, de lehet csökkenteni a két folyadék közötti határfelületi feszültség csökkentésével.

Kondenzálással laboratóriumban az ún. WEIMARN-féle oldószer kicseréléses módszerrel állítanak elő emulziókat. Az emulgeálendő olajat vagy gyantát vízzel jól elegyedő szerves oldószerben oldják, majd állandó keverés közben vízbe vagy az emulgeátort tartalmazó vizes oldatba csepegtetik. A víz és a szerves oldószer elegyedik egymással, a rendszer olajra nézve túltelítetté válik és cseppeket képez, emulzió keletkezik. Ez a módszer alkalmas emulziók előállítására is.

Tiszta folyadékpárból - a kivételes esetektől eltekintve - megfelelő töménységű és állandóságú emulziókat nem lehet előállítani, ezért a gyakorlatban mindig alkalmaznak emulgeátort.

Ezek az anyagok egyrészt csökkentik a két folyadék közötti határfelületi feszültséget, másrészt biztosítják a keletkező cseppek megmaradását, így az egész emulzió állandóságát, továbbá nagymértékben befolyásolják az emulzió jellegét is. Az emulgeátor biztosít folyamatos átmenetet a két fázis, a diszperz rész és a diszperzióközeg között. Ezért olyan anyagok alkalmazása előnyös, amelyek mindkét fázissal szemben mutatnak bizonyos liofilítást, azaz amfipatikus molekulák. Rendkívül jó emulgeátorok az asszociációs kolloidok /15/. Az amfipatikus molekulák szerkezetétől függően /HLB érték/ alkalmasak o/v vagy v/o jellegű emulziók előállítására, pl. 8-18-ig terjedő HLB értékű anyagokkal általában o/v, 3-6-ig pedig v/o jellegű emulzió létesíthető /14/.

Az emulzióstabilitást biztosító védőburok kialakítására különösen kedvezőek a feltételek, ha az aszimmetrikusan poláris molekulák az emulgeálás során a rendszerben keletkeznek. Ezt úgy érhetjük el, hogy az emulgeálást megelőzően az olajfázisban pl. nagy C-atomszámú zsírsavat, a víz-fázisban pedig az elszappanosításhoz szükséges lúgot oldjuk. A mechanikai erővel történő emulgeálás során a keletkező cseppek felületén pillanatszerűen és ideálisan orientált állapotban keletkezik a megfelelő fémszappan. Ha a cseppecskék belsejében megfelelő mennyiségben zsírsav, illetve lúgfelesleg áll rendelkezésre, akkor a későbbi mechanikai igénybevétel hatására keletkező új felületek is a keletkező fémszappan hatására pillanatszerűen stabilizálódnak. A vízben oldott lúg minőségével - adott zsírsav esetén - szabályozhatjuk a keletkező szappan minőségét és ezen keresztül a keletkező emulzió jellegét. Alkáli lúg alkalmazása esetén a keletkező szappan polárisabb, jobban oldódik vízben, így az emulzió o/v jellegű, alkáli földfémhidroxid felhasználásával pedig v/o jellegű emulziót nyerünk /14/.

Jó emulgeátorok az óriásmolekulák is, amelyek filmet képezhetnek a cseppek felületén. Ha disszociálható csoportokat tartalmaznak, mint pl. fehérjék, peptidok, akkor az emulgeáló hatás változik a töltéssel.

A szilárd örleményekkel stabilizált emulziókat PICKERING-emulzióknak nevezik. A jó emulgeáló hatás előfeltétele ebben az esetben is az, hogy közepes liofilítással rendelkezzenek az emulziót alkotó mindkét fázisokkal szemben. Ilyen esetben ugyanis a részecskék csak a határfelületen helyezkedhetnek el, így a cseppecskéknek megfelelő védőhatást képesek biztosítani. Különböző durva örlemények használatosak stabilizátorként: fém-szulfidok, szénpor, agyagok, stb. Elterjedt módszer az is, hogy az örlemények részecskéinek felületi polaritását felületaktív anyagok előzetes kemisorbeáztatásával - az emulziókomponensek polaritásának ismeretében - a célnak leginkább megfelelően módosítják, organofilizálják.

Emulziók előállításánál a befektetett energia és az alkalmazott mechanizmus nagymértékben befolyásolja a létrejövő emulzió átlag-diszperzitásfokát, mono- vagy heterodiszperz jellegét, azaz a cseppméret-eloszlását is. Az emulziók állandósága szempontjából mindezek az adatok jelentősek. Adott fázisokból és emulgeátorból előállított emulzió ugyanis annál lassabban fölözödik, annál nagyobb a cseppek eloszlásának állandósága, minél kisebb a cseppek átlagmérete /STOKES-összefüggés/ és minél jobban megközelíti a cseppméreteloszlás a monodiszperz jellegét. A fölöződés útján keletkezett tömény emulzió /krém/ élettartamát az szabja meg, hogy a határréteg rendelkezik-e a cseppállandósághoz szükséges strukturális és mechanikai adottságokkal. Ha ez nem biztosított, akkor az egymáshoz tapadt cseppek rövidebb-hosszabb idő alatt összefüggő fázissá olvadnak össze, a krémen megtörés jelei mutatkoznak, végül a kiindulási heterogén rendszerre alakul az emulzió. A fölöződés sebességét nagymértékben befolyásolhatja a bekövetkező, többnyire ortokinetikus jellegű koagulálás. Az aggregatív állandóságot a határréteg szerkezeti tulajdonságai szabják meg, ionos emulgeátorok esetében az elektromos kettősréteg tulajdonságai is. Ez utóbbi esetben tehát a közegben oldott elektrolitok is befolyásolják a stabilitást, továbbá az elektrolitok értékűségének, lioatróp sajátságainak és a pH-nak lehet jelentős szerepe. Az emulziók állandósága az emulgeátor koncentrációjával általában maximumgörbe szerint válto-

zik, tehát az emulgeálás mennyiségét a kritikus koncentráción túl adagolva a stabilitás csökken.

Az emulziók jellegét különböző módszerekkel állapíthatjuk meg:

1/ Az elegyítési módszer azon alapszik, hogy minden emulzió azaz a fázisokkal hígítható, amelyik a diszperzióközéget alkotja. Ezt úgy vizsgáljuk, hogy egy csepp emulziót vizet, illetve olajat tartalmazó kémcsőbe cseppentünk és enyhén rázogatójuk. A vizes közegű emulzió cseppje vízben teljesen széteszik, olajban viszont továbbra is cseppet alkot. Olajos közegű emulziók esetén fordított a helyzet.

2/ Indikátor módszer /festési próba/. A vizsgálathoz olyan festéket alkalmazunk, amelyik vagy csak a diszperz részben, vagy csak a közegben oldódik. Pl. csak vízben oldódó festék a metilénkék, csak olajban oldódó a szudán III és a skarlátvörös. A színező hatás makroszkóposan akkor észlelhető jól, ha a közeg színeződött, célszerű azonban mikroszkóposan is ellenőrizni.

3/ Elektromos vezetés mérése. Az o/v emulziók elektromos vezetését már csekély elektrolit mennyiség hozzáadásával nagymértékben növelhetjük, ezzel ellentétben a v/o emulzióké elektrolit hozzáadására csak igen kismértékben változik.

4/ Prezervatív módszer /szűrőpapír próba/. Az emulzió egy nagyobb cseppjét szűrőpapírra visszük. E csepptől jobbra és balra desztillált vizet, illetve olajat cseppentünk. Amennyiben az olaj-cseppel folyik össze, az emulzió közege olaj, amennyiben pedig a vízcseppel, a közeg víz.

5/ Szűrőpapír-CoCl₂-os módszer. Lényegesen nagyobb biztonsággal állapíthatjuk meg az emulziók jellegét, ha a szűrőpapírt átítatjuk 20%-os vizes CoCl₂-os oldattal és szárítószekrényben 80°C-on megszáritjuk. Ennek során a kobalt-klorid rózsaszínű kristályvizes módosulata átmegy a kék, vízmentes változatba. Szárítás után a kék szűrőpapírokat száraz hűvös helyen, papírdobozban tároljuk. Ha a vizsgálandó o/v jellegű emulzióból néhány cseppet felviszünk a kék szűrőpapírra, akkor rövid idő

után a hátoldalon egy rózsaszínű színeződést látunk, ami azzal magyarázható, hogy a CoCl_2 újból felvett kristályvizet. Ha az emulzió v/o jellegű, akkor a szűrőpapír hátoldalán csak sárga olajfolt jelentkezik.

Az emulgeátor helyes kiválasztásával egy folyadékpárból a kívánt jellegű emulziót lehet előállítani. Ha az emulgeátor liofilizálását megváltoztatjuk, megváltozik az emulzió jellege. Ez a folyamat az átcsapás. Egy adott emulgeátor jelenlétében olyan jellegű emulzió keletkezik, amelyiknek a létrehozása kisebb energiát igényel és ezt az emulgeátor liofilizálása szabja meg. Amelyik folyadékkal szemben liofilabb az emulgeátor, az lesz az emulzió közege. Olaj és víz esetében a nátrium-szappan a vizes / közegű o/v emulziót stabilizálja, mivel a Na-ionok nagymértékű disszociációja miatt az emulgeátor poláris jellege mérvadó. Ha a nátrium-szappant pl. bárium-kloriddal bárium-szappanná alakítjuk, akkor a kétértékű bárium-ionok kisebb mértékű disszociációja miatt a szappan apoláris karaktere válik döntővé és az emulzió jellege megváltozik.

A laboratóriumi munka során vagy ipari folyamatokban /pl. olajipar/ gyakran jelentős stabilitású nemkivánatos emulziók képződnek és ezeknek a megbontása /demulgeálása/ meglehetősen bonyolult feladat. A demulgeálás témakörén belül legnagyobb irodalma a v/o típusú emulziók megtörésének van, mivel a nyersolaj az olajkutakból rendszerint több-kevesebb vizet tartalmazó v/o jellegű emulzió formájában tör fel, így a demulgeálás gazdaságilag is lényeges. Egyre jelentősebb azonban a o/v típusú emulziók demulgeálása is, pl. olajos szennyvizek tisztításánál. A különböző típusú emulgeátorokkal stabilizált emulziók megszüntetésére általánosan alkalmazható módszert még nem ismerünk. Egységes elvként fogadhatjuk el azonban, hogy az emulziók megszüntetésekor elsősorban a határfelületi film szerkezetét kell alapvetően megváltoztatni a kontinuitás csökkenése irányába, majd a koaguláló diszperz részt elválasztani. E célból különböző módszereket - ülepítés, centrifugálás, szűrés, termikus koagulálás, elektromos kezelés, vegyszerek alkalmazása -, valamint ezek kombinációit jelenleg elterjedten alkalmazzák.

Az emulgeátor hatóképességének vizsgálata

Eszközök: 6 db 10 cm³-es kémcső, 1 db 10 cm³-es mérőpipetta.

Anyagok: étolaj, paraffinolaj, ismert koncentrációjú emulgeátor oldatok.

Útmutatás:

Egyenlő átmérőjű kémcsövekbe mérjünk be 3-3 cm³ étolajat, vagy paraffinolajat és 12 cm³ 1, 3, 5, 7, 10, 15 illetve 20g/dm³ es emulgeátor oldatot. Egy percig tartó intenzív rázással emulgeáljuk, majd egy óra hosszáig állni hagyjuk az emulziót. Állapítsuk meg, melyik emulziónál folynak össze, agglutinálnak az olajcseppek, melyiknél jelenik meg a megtörésből származó olajréteg. A lefölezött krémréteg és a megtört olajréteg vastagságának viszonya alapján, adjuk meg az emulziók cseppállandóságának sorrendjét.

Az emulzió jellegének és átcsapásának vizsgálata

Eszközök: 100 cm³-es rázóhenger, 100 cm³-es mérőhenger, BUNSEN-állvány lombikfogóval és dióval, 1 db büretta.

Anyagok: növényolaj, nátrium-szappan ismert töménységű vizes oldata, 0,1 mol BaCl_2 , metilénkék vizes oldata, kongóvörös olajos oldata.

Útmutatás:

Állítsunk elő 100 cm³-es rázóhengerben 40 cm³ növényolajból és 60 cm³ 0,5 %-os Na-szappan oldatból erőteljes rázással emulziót. A rázóhengert gondosan tisztítsuk ki a kísérlet előtt, de szappant, mosószert ne használjunk, mivel ezek az anyagok emulgeátorok és szennyezésként az eredményeket lényegesen befolyásolják. Állapítsuk meg az emulzió jellegét az elegyedési, a kapil-

larizálási és az indikátor-módszerrel. 90 cm^3 emulzió maradjon a rázóhengerben. Csepegtessünk bürettából a rázóhengerben lévő emulzióhoz $0,1 \text{ mol BaCl}_2$ oldatot. Minden $0,2 \text{ cm}^3$ hozzáadása után rázzuk össze erőteljesen az emulziót és figyeljük meg a cseppek méretében, alakjában bekövetkező változásokat. Időnként ellenőrizzük az emulzió jellegét az elegyedési módszerrel. Kis mennyiségű BaCl_2 hatására az emulzió koagulál, további hozzáadásra aránylag viszkózus rendszert kapunk, amely nem válik szét két rétegre. Ebben az átcsapás állapotban a rendszernek nincs határozott jellege. Ha tovább növeljük az elektrolit mennyiségét, létrejön az új emulzió. Átcsapás után vizsgáljuk az emulzió jellegét a másik két módszerrel is. Ezután adagoljunk az emulzióhoz további $0,1 \text{ mol BaCl}_2$ oldatot a tiszta olajréteg elkülönüléséig.

Számítsuk ki molban a 100 cm^3 emulzió átcsapásához és leföldözéséhez szükséges BaCl_2 mennyiségét. Írjuk le mind az emulzió jellegére, mind az átcsapásra vonatkozó észrevételeinket, és részletesen magyarázzuk meg a folyamatot.