

Емульсії та мікроемульсії, стабілізовані олеохімічними поверхнево-активними речовинами

Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 573-25-52

З використанням біознешкоджуваних олеохімічних ПАР створено низку стійких інвертних емульсій з регульованими колоїдно-хімічними властивостями та термодинамічно стійких мікроемульсій які володіють високою солнобілізаційною ємністю і можуть бути використані як нанореактори для синтезу ультрадисперсних речовин.

Специфічна структура та пов'язані з нею унікальні властивості емульсій і мікроемульсій забезпечили їм широке практичне застосування. Це мастильно-охолоджувальні рідини для металообробки, прямого і зворотного типів, бітумні будівельні й дорожні матеріали, різноманітні препарати (гербіциди, пестициди, активатори росту тощо) для сільського господарства, лікарські й косметичні засоби. Структуровані емульсії часто не мають альтернативи в різноманітних процесах первинного і вторинного розкриття продуктивних пластів, капітального ремонту свердловин, інтенсифікації видобутку нафтогазоконденсату. Мікроемульсії привертають увагу як системи з високою солнобілізаційною ємністю в процесах третинного видобутку вуглеводневої сировини [1], вилучення нафтозабруднень із ґрунтів і води та як новий вид палива [2], що дає змогу зменшити витрати на дорогі нафтопродукти, суттєво поліпшити екологічний стан навколишнього середовища.

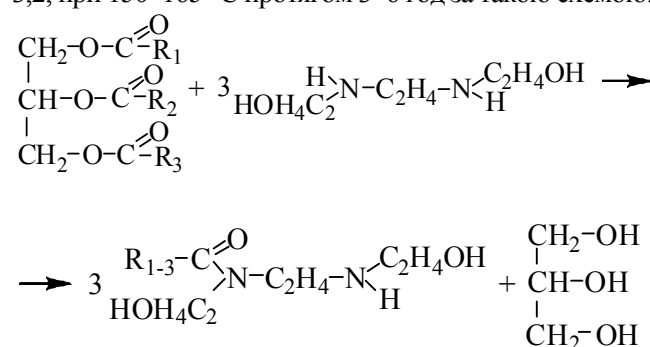
Емульсії з 60-х років минулого століття використовують як середовища для здійснення відомих процесів полімеризації, фотохімічного, електрохімічного та органічного синтезів [2]. Останнім часом мікроемульсії дедалі частіше застосовують для проведення хімічних реакцій. Серед них – синтез нано- чи субмікронних частинок металів (Pt, Au, Ag, Si, Cu), оксидів (CuO, ZrO₂, CeO₂, TiO₂), водонерозчинних солей (карбонатів CaCO₃, BaCO₃, сульфатів BaSO₄, CaSO₄, фосфату кальцію Ca₃(PO₄)₂) тощо.

Головним в усіх цих процесах є вдале композиційне поєднання емульсійних і мікроемульсійних систем, як ефективних реакторів для подальших синтезів ультрадисперсних речовин і матеріалів відповідно до умов їх застосування. Це потребує системного комплексного підходу до вибору поверхнево-активних речовин (ПАР), співПАР, дисперсійного середовища, дисперсної фази та їх концентрацій, а також активних добавок солей різної мінералізації, що стало основою цієї роботи.

Матеріали і методи досліджень

Синтез ПАР, відомої під товарною маркою „Кати-

онний жир Р-1” (ТУ 24.6-00205601.093-2001), проведено на фірмі “Барва” переамідуванням низькоерукової ріпакової олії кубовим залишком виробництва β-оксіетилетилендіаміну, взятими у співвідношенні 1 : 3,2, при 150–165 °С протягом 3–6 год за такою схемою:



де R₁ – R₃ – масові частки залишків насичених і моно/поліненасичених вищих карбонових кислот, %: C_{14:0} = 0,2; C_{16:0} = 4,5; C_{16:1} = 0,3; C_{18:0} = 1,5; C_{18:1} = 56,0; C_{18:2} = 19,6; C_{18:3} = 10,3; C_{20:0} = 1,5; C_{20:1} = 3,8; C_{22:0} = 0,4; C_{20:2} = 0,2; C_{22:1} = 1,7.

За фізико-хімічними властивостями катіонний жир – мастилоподібна субстанція коричневого кольору густиною 936 кг/м³, яка диспергується в гексані, бензолі, ксилолі, ацетоні, тетрагідрофурані тощо. У воді утворює дисперсію молочно-білого кольору.

Розчиненням у гексані з наступним центрифугуванням з катіонного жиру виділено тверді домішки, а відгонкою гексану і висушуванням у вакуумі водоструменевого насосу за температури 60 °С до сталої маси отримано олеодин.

Хімічний склад і будову виділених речовин встановлювали за результатами елементного аналізу, ПМР, ІЧ- (Фур'є-спектрометр Vertex 70) і мас-спектроскопії.

З використанням олеодину приготовлено низку інвертних емульсій, досліджено їх властивості за методикою, наведеною у праці [3]. Для отримання мікроемульсій як розчинник використано гептан, в якому ПАР добре розчиняються, в ролі співПАР було взято

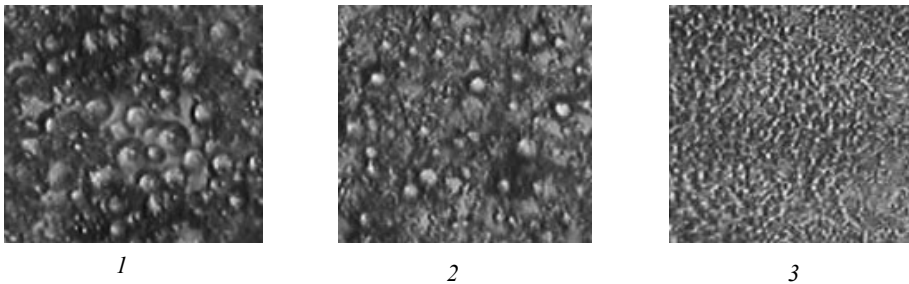


Рис. 1. Мікроструктура зворотних емульсій за вмісту ПАР, % об.: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2

циліндричних міцел, з яких надалі утворюється впорядкована гексагональна мезофаза. Взаємний вплив складових катіонного жиру та олеодину надає системам високих емульгувальних та структуроутворювальних властивостей, які виявляються у швидкому й легкому приготуванні емульсійних систем (за швидкості перемішування 7000 об/хв протягом 3–5 хв) з граничною стабілізацією дисперсної фази.

низькомолекулярний ізопропаноловий спирт (ІПС). Колоїдну розчинність води і водних розчинів електролітів вивчали методом прямого титрування, суть якого полягає в поступовому додаванні води чи 0,05–0,10 М розчинів солей (карбонат натрію Na_2CO_3 , хлорид кальцію CaCl_2) з каліброваної бюретки до спиртовуглеводневого розчину ПАР за інтенсивного перемішування на магнітній мішалці до появи каламуті (візуально), яка не зникає протягом 1–2 хв. Солубілізаційну ємність мікроемульсій визначали згідно з даними [4] як число молекул солубілізату, що припадає на 1 молекулу ПАР у краплі мікроемульсії $W = [\text{вода}]/[\text{ПАР}]$. Кількість колоїдно-розчинної води й відповідно зміну розміру міцелярних агрегатів досліджували за різного молярного відношення спирт/ПАР.

Вибір електролітів (Na_2CO_3 , CaCl_2) зумовлено утворенням у полярній частині міцел нанокarbonату кальцію (CaCO_3) з регульованими розмірами частинок.

Результати досліджень та їх обговорення

Методами елементного аналізу, ПМР, ІЧ- та мас-спектроскопії доведено що катіонний жир є складною сумішшю речовин. Виділені з нього тверді речовини – виключно гідрофільний N,N' -біс(2-гідроксиетил)піперазин і гідрофобні N -(2-гідроксиетил)етилендіаміди жирних кислот ріпакової олії, тоді як основна фракція, названа олеодино, містила суміш N,N' -біс(2-гідроксиетил)етиленмоноамідів вищих жирних кислот, гліцерину і тетрагідроксиетилетилендіаміну. За даними ПМР і мас-спектрометрії до складу олеодину входять переважно оксіетильовані етиленмоноаміди олеїнової, лінолевої, ліноленової і гондоїнової кислот з 2-ма і 3-ма гідроксигрупами [5].

Отримані алкіламідовмісні ПАР мають виражену дифільну будову – розвинену ліпофільну частину з довжиною вуглеводневого радикалу C_{14-22} й гідрофільну гідроксиетильну групу $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, що створює всі передумови для максимального їх концентрування на межі поділу фаз і зниження міжфазового натягу до 10^{-2} мН/м. Дослідженням електропровідності вуглеводневих розчинів аміноамідів різної концентрації встановлено наявність двох критичних концентрацій міцелоутворення: ККМ_1 за вмісту ПАР 10^{-3} моль/л та ККМ_2 за концентрації 10^{-2} моль/л, які зумовлені формуванням в об'ємі різних структур – від сферичних асоціатів до

циліндричних міцел, з яких надалі утворюється впорядкована гексагональна мезофаза. Взаємний вплив складових катіонного жиру та олеодину надає системам високих емульгувальних та структуроутворювальних властивостей, які виявляються у швидкому й легкому приготуванні емульсійних систем (за швидкості перемішування 7000 об/хв протягом 3–5 хв) з граничною стабілізацією дисперсної фази. Надійне екранування крапель водної фази за співвідношення фаз “вода/вуглеводень” (в/о) 60/40 % досягається за об'ємної частки ПАР 0,3–0,5 %, яка вища за ККМ_1 , проте стабілізація всієї емульсійної системи настає за вмісту ПАР понад 1 %. Підвищення об'ємної частки емульгатора до 2 % ущільнює захисний шар навколо крапель води і додатково стабілізує адсорбційно-сольватний шар. Отримані результати підтверджені електронно-мікроскопічними знімками емульсійних систем (рис. 1).

Так, за об'ємної частки ПАР 0,5 % і співвідношення фаз в/о – 60/40 % (мікрофото 1) добре помітні дисперговані у вуглеводневому середовищі краплі води із середнім діаметром 20–24 мкм. З підвищенням вмісту емульгатора розміри часточок дисперсної фази зменшувались до 12–17 мкм при 1 % ПАР і далі до 5–10 мкм за концентрації ПАР 2 % (мікрофото 2 і 3). За об'ємної частки 2 % вмісту ПАР водна фаза вже тонкодиспергована, а система в макромасштабі – однорідна і гомогенна. З підвищенням дисперсності відстань між краплями води значно перевищує їх діаметр, що заважає процесам флокуляції та коалесценції й відповідно зберігається цілісність системи. Такі особливості мікроструктури підтверджують чітку кореляцію між розмірами крапель водної фази та властивостями емульсій, наведених у табл. 1.

Як видно з даних табл. 1, в емульсійних системах, стабілізованих олеодиною і катіонним жиром, у разі зміни концентрації ПАР і виду водорозчинної солі спостерігаються однотипні закономірності: зі збільшенням вмісту емульгатора в'язкість, електростабільність і стійкість емульсій до розшарування підвищуються. Використання мінералізованих розчинів на противагу дистильованій воді забезпечує невелике зростання в'язкості, тоді як у межах одно- та двовалентних електролітів цей параметр практично незмінний, а електростабільність, навпаки, істотно зменшувалась. Привертає увагу низька електростабільність емульсій, за використанням водних розчинів хлориду кальцію відносно хлориду натрію і дистильованої води, що зумовлено вищою електропровідністю водних розчинів, високою структурованістю водної фази, меншою гідратацією молекул ПАР та їх граничною адсорбцією на міжфазовій поверхні. За таких умов адсорбційно-соль-

Таблиця 1. Склад і властивості емульсійних систем на основі катіонного жиру та олеодіну

| Номер зразка | Склад емульсій | | | | | | Властивості емульсій | | | | | |
|--------------|----------------|-------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|---|
| | Назва ПАР | Об'ємна частка, % | Водна фаза | | | Об'ємна частка олійної фази (ДП), % | Густина, кг/м ³ | В'язкість, Па·с | Статична напруга зсуву, дПа | Електростабільність, В | Термостабільність, °С | Об'ємна частка відокремлення вуглеводню, %/10 діб |
| | | | Назва | Масова частка солі, % | Об'ємна частка розчину, % | | | | | | | |
| 1 | Катіонний жир | 0,5 | Вода | – | 59,7 | 39,8 | 0,93224 | 0,145 | 4,2 / 4,2 | 110 | 75 | 8 |
| 2 | | 1,0 | Те саме | – | 59,4 | 39,6 | 0,93248 | 0,157 | 4,4 / 4,5 | 200 | 85 | 4 |
| 3 | | 2,0 | „ – “ | – | 58,8 | 39,2 | 0,93296 | 0,170 | 4,5 / 4,7 | 320 | 95 | 0 |
| 4 | | 0,5 | Розчин CaCl ₂ | 10 | 59,7 | 39,8 | 0,98298 | 0,155 | 4,3 / 4,4 | 60 | 85 | 4 |
| 5 | | 1,0 | Те саме | 10 | 59,4 | 39,6 | 0,98297 | 0,160 | 4,4 / 4,5 | 110 | 95 | 0 |
| 6 | | 1,0 | „ – “ | 30 | 59,4 | 39,6 | 1,09939 | 0,172 | 4,4 / 4,8 | 90 | 100 | 0 |
| 7 | | 2,0 | „ – “ | 30 | 58,8 | 39,2 | 1,09818 | 0,215 | 4,8 / 5,0 | 138 | 105 | 0 |
| 8 | | 0,5 | Розчин NaCl | 10 | 59,7 | 39,8 | 0,97403 | 0,160 | 4,3 / 4,5 | 55 | 85 | 3 |
| 9 | | 1,0 | Те саме | 10 | 59,4 | 39,6 | 0,97406 | 0,169 | 4,4 / 4,6 | 115 | 95 | 0 |
| 10 | | 1,0 | „ – “ | 20 | 59,4 | 39,6 | 1,01979 | 0,174 | 4,5 / 4,7 | 120 | 95 | 0 |
| 11 | | 2,0 | „ – “ | 10 | 58,8 | 39,2 | 0,97412 | 0,192 | 4,6 / 4,8 | 150 | 100 | 0 |
| 12 | | 2,0 | „ – “ | 20 | 58,8 | 39,2 | 1,01939 | 0,207 | 4,8 / 5,0 | 198 | 100 | 0 |
| 13 | Олеодін | 0,5 | Вода | – | 59,7 | 39,8 | 0,93202 | 0,148 | 4,3 / 4,3 | 115 | 70 | 7 |
| 14 | | 1,0 | Те саме | – | 59,4 | 39,6 | 0,93204 | 0,157 | 4,4 / 4,5 | 220 | 90 | 4 |
| 15 | | 2,0 | „ – “ | – | 58,8 | 39,2 | 0,93208 | 0,173 | 4,6 / 4,8 | 350 | 100 | 0 |
| 16 | | 0,5 | Розчин CaCl ₂ | 10 | 59,7 | 39,8 | 0,98276 | 0,150 | 4,4 / 4,4 | 55 | 80 | 5 |
| 17 | | 1,0 | Те саме | 10 | 59,4 | 39,6 | 0,98253 | 0,169 | 4,4 / 4,6 | 100 | 90 | 0 |
| 18 | | 1,0 | „ – “ | 30 | 59,4 | 39,6 | 1,09895 | 0,173 | 4,6 / 4,8 | 80 | 95 | 0 |
| 19 | | 2,0 | „ – “ | 30 | 58,8 | 39,2 | 1,09730 | 0,213 | 4,8 / 5,0 | 120 | 100 | 0 |
| 20 | | 0,5 | Розчин NaCl | 10 | 59,7 | 39,8 | 0,97381 | 0,155 | 4,3 / 4,4 | 55 | 85 | 5 |
| 21 | | 1,0 | Те саме | 10 | 59,4 | 39,6 | 0,97362 | 0,165 | 4,5 / 4,6 | 105 | 95 | 0 |
| 22 | | 1,0 | „ – “ | 20 | 59,4 | 39,6 | 1,01935 | 0,170 | 4,6 / 4,7 | 115 | 95 | 0 |
| 23 | | 2,0 | „ – “ | 10 | 58,8 | 39,2 | 0,97324 | 0,185 | 4,7 / 4,8 | 130 | 100 | 0 |
| 24 | | 2,0 | „ – “ | 20 | 58,8 | 39,2 | 1,01852 | 0,190 | 4,6 / 4,9 | 190 | 100 | 0 |

Таблиця 2. Розподіл міцел у мікроемульсійних системах

| Номер зразка | Склад системи – її молярний вміст | Діаметр міцел, нм | Інтенсивність, % | Ширина, нм | Розмір, нм | Середній гідродинамічний діаметр, нм | Коефіцієнт полідисперсності |
|--------------|---|-------------------|------------------|------------|------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 0,3 М (ПАР + C ₇ H ₁₆) | 12,77 | 76 | 4,08 | 7–40 | 17,95 | 0,310 |
| | | 2040 | 24 | 1025 | 800–8000 | | |
| 2 | 0,3 М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 3,2 М R ₃ OH | 0,796 | 1,6 | 0,1896 | 0,7–2,0 | 29,49 | 0,402 |
| | | 15,30 | 63,9 | 6,535 | 6,0–60,0 | | |
| | | 1783 | 34,4 | 1018 | 600–8000 | | |
| 3 | 0,3 М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 8,5 М R ₃ OH | 1,64 | 14,6 | 0,79 | 0,7–7,0 | 51,89 | 0,301 |
| | | 16,29 | 60,3 | 7,71 | 7,0–60,0 | | |
| | | 3544 | 25,1 | 1213 | 1000–8000 | | |
| 4 | 0,3 М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 10,5 М R ₃ OH | 18,92 | 93,2 | 17,61 | 3,0–150 | 14,88 | 0,243 |
| | | 3552 | 6,8 | 1236 | 1100–8000 | | |
| 5 | 0,3М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 8,5М R ₃ OH + 0,05М розчин Na ₂ CO ₃ – 9,2М | 22,13 | 97,2 | 15,74 | 3,0–100 | 22,53 | 0,190 |
| | | 4183 | 2,8 | 1073 | 3000–8000 | | |
| 6 | 0,3М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 8,5М R ₃ OH + 0,05М розчин Na ₂ CO ₃ – 45,7 М | 149,8 | 100 | 41,62 | 80–500 | 136,1 | 0,089 |
| 7 | 0,3М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 8,5М R ₃ OH + 0,1 М розчин Na ₂ CO ₃ – 9,2М | 0,948 | 2,7 | 0,2205 | 0,7–3,0 | 37,57 | 0,268 |
| | | 37,27 | 86,0 | 21,84 | 8,0–200 | | |
| | | 4112 | 11,3 | 1083 | 2000–8000 | | |
| 8 | 0,3М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 8,5М R ₃ OH + 0,1 М розчин Na ₂ CO ₃ – 40,2 М | 108,3 | 100 | 34,37 | 60–400 | 97,17 | 0,095 |
| 9 | 0,3М (ПАР + C ₇ H ₁₆) + 8,5М R ₃ OH + 0,1 М розчин CaCl ₂ – 12,0 М | 7,590 | 19,3 | 2,439 | 4,0–20,0 | 877,5 | 0,750 |
| | | 25,63 | 40,1 | 9,826 | 20,0–80,0 | | |
| | | 4941 | 36,3 | 657,5 | 4000–8000 | | |

ватний шар навколо крапель води компактний і за даними електростабільності зменшується в ряду вода > водний розчин NaCl > водний розчин CaCl₂.

При зіставленні досліджуваних ПАР виявлено подібні структурно-реологічні показники й відмінні значення електростабільності. В емульсіях на основі катіонного жиру нижча електростабільність на дистильованій воді зумовлена, на нашу думку, наявністю твердих часточок оксидованого піперазину та діамідів. Водночас у мінералізованих розчинах, навпаки, електростабільність вища через концентрування молекул ПАР і нерозчинних часточок на поверхні водної фази внаслідок їх висолування. Агрегативна і седиментаційна стійкість цих систем незалежно від виду електроліту, через високу щільність молекул ПАР в адсорбційному шарі, залишається високою і відділення вуглеводню упродовж 3 міс становило всього 7–9 %.

Спроби отримати мікроемульсії описаним методом виявились невдалими, оскільки самовільна солубілізація води в трикомпонентних системах “вуглеводень – ПАР – вода” не перевищує 6 моль H₂O/моль ПАР за концентрації аміноамідів 12,42 % (0,3 М) і зі збільшенням їх кількості зростає слабко. Неспроможність ПАР

солубілізувати більші кількості водних розчинів зумовлені, на нашу думку, недостатнім зниженням міжфазового натягу на поверхні поділу вода/вуглеводень. Цього вдається досягти введенням у трикомпонентну систему ізопропанолу, який слугує співПАР і співрозчинником. ПС разом із гідроксильними групами інших компонентів системи, зосередившись у міжфазовому шарі, змінює його кривизну, а як гідрофобний співрозчинник сприяє підвищенню полярності ліпофільного шару. Тому для рівномірного розподілу спирту й отримання збалансованої системи необхідна вища його концентрація. Вплив спирту на розподіл міцел у мікроемульсіях за результатами динамічного світлорозсіювання (в табл. 2) на прикладі 0,3 М розчину олеодину у гептані вказує на те, що введення у вуглеводневий розчин олеодину до 8,5 М ПС (зразки 1–3) забезпечує існування сферичних міцел з мінімальним діаметром 2 нм. Унаслідок пептизації, з коагульованих агрегатів з одночасною солубілізацією ПС пластинчастими міцелами гексагональної мезофази алкіламідів (утворюються за концентрації 10⁻² моль/л, значно вищої за ККМ₂), розміри сформованих агрегатів збільшуються до 3,5 мкм. Разом з цим зростає і розрахова-

ний середній діаметр міцел від 17,95 нм до 51,89 нм. Відповідно спирт концентрується в середині міцел, а не у зовнішній неполярній фазі. Подальше збільшення концентрації спирту (зразок 4) підвищує розчинність ПАР у вуглеводні, в результаті різко зменшується інтенсивність часточок діаметром 3,55 мкм і збільшується кількість міцел діаметром 18,92 нм. Незважаючи на утворення практично монодисперсних систем, процеси солубілізації все ж таки відбуваються, оскільки порівняно з системою ПАР/вуглеводень (зразок 1), розміри міцел дещо збільшуються.

Висока концентрація ПАР і наявність спиртів сприяють досягненню ультранизького натягу (10^{-3} мН/м), внаслідок чого мікроемульгування 0,05М–0,1М водних розчинів Na_2CO_3 проходить легко і швидко. Введення 9,2 М водних розчинів Na_2CO_3 до 0,3 М розчину ПАР у гептані концентрацією ППС 8,5 М сприяє утворенню більш дисперсних часточок – 22,53 нм і 37,57 нм (зразки 5,7), порівняно з вихідною системою – 51,89 нм (зразок 3). Ймовірно, вже невелика кількість карбонату натрію знижує міжфазовий натяг, що приводить до збільшення мікрогетерогенності. Граничне насичення вихідної системи 0,05 М–0,1 М розчинами Na_2CO_3 становить 45,7 М і 40,2 М на 1 М ПАР (зразки 6,8) і сприяє гомогенізації та формуванню виключно монодисперсних крапель діаметром 136,1 нм і 97,17 нм. За таких умов процеси солубілізації вже інтенсифікуються внутрішньою, полярною частиною міцел, тому діаметр крапель істотно збільшується.

Розчини CaCl_2 емульгуються значно важче і дають полідисперсні системи з більшим діаметром часточок (зразок 9) та порівняно невеликою солубілізаційною ємністю міцел. Причиною таких змін може бути підвищення міжфазового натягу й формування низки об'ємних агрегатів, що в сукупності зумовлює зменшення площі поверхні поділу.

Крім дослідження впливу спиртів і водних розчинів солей на процеси мікроемульгування й розподіл часточок за розмірами в отриманих системах було вивчено колоїдну розчинність мікроемульсій з використанням 0,1 М розчинів Na_2CO_3 та CaCl_2 концентрацією ПАР 0,1–0,5 М і ППС 4,5–14,5 М, склад яких наведено у табл. 3. Аналіз цих систем вказує на зростання колоїдної розчинності за сталої концентрації ПАР зі збільшенням концентрації спирту (зразки 1, 2, 4, 5, 7–9, 11–15). Така поведінка систем зумовлена зменшенням міжфазового натягу з одночасним збагаченням адсорбційно-сольватних шарів молекулами співПАР і збільшенням кількості міцелярних асоціатів. Проте збільшення об'єму міцелярних структур під час солубілізації не безмежне, а лімітується спонтанною кривизною поверхні поділу або взаємним притяганням мікроемульсійних крапель. Взаємне об'єднання мікрокрапель чітко реєструється за помірних кількостей спирту й надлишкової концентрації води, яка спричинює утворення двофазової системи.

Подібні закономірності відмічені також авторами

праці [6], а саме: зі збільшенням радіуса крапель понад критичну величину відбувається зчеплення міцелярних часточок й вивільнення води як окремої фази. Отже, збільшення розміру мікроемульсійних крапель веде до збільшення сили їх притягання і зменшення міцності адсорбційної плівки, що, врешті, завершується розширенням системи. Ефект кривизни виникає тоді, коли взаємодія між сусідніми молекулами через міжфазовий шар нерівномірна, тобто прилеглі полярні групи взаємодіють за одним механізмом, а прилеглі вуглеводневі ланцюги за іншим, у результаті чого створюється тиск, який змушує плівку вигинатися [7]. Найчіткіше це виявляється у системах з високою концентрацією спирту, коли солубілізаційна здатність (відносно водних розчинів) максимально заповненої внутрішньої частини міцел полярним ППС різко знижується (зразки 3, 6, 10, 16). Надлишок водної фази у таких системах також призводить до утворення двофазових систем: верхньої – прозорої і нижньої – злегка жовтуватої (45–55 %) з чіткою межею поділу. Примітно, що вода як окрема фаза не відокремлюється, а входить до складу однієї з фаз.

У межах сталого молярного вмісту спирту зі збільшенням концентрації ПАР від 0,1 до 0,5 М систем з відношенням ППС/ПАР – 4,5 М і 6,5 М, а для 0,3–0,5 М розчинів ПАР і за вмісту спирту 8,5 М значення максимальної солубілізації водних розчинів відрізняються мало. Ймовірно, це зумовлено формою самоорганізованих ансамблів ПАР і сталістю їх внутрішньої полярної фази, оскільки молярна концентрація спирту всередині міцел залишається незмінною і не залежить від концентрації ПАР.

Подальше зростання солубілізації води у системі з вмістом ПАР 0,5 М спостерігається за підвищення ППС до 12,5 М. Передбачалось, що високі концентрації ППС сприятимуть збільшенню кількості міцел в об'ємі та їх трансформації в пластинчасті агрегати. Зіставлення властивостей великої кількості солубілізованих систем і узагальнення експериментальних результатів приводять до висновку, що мікрогетерогенні системи з високими концентраціями ПАР (0,3–0,5 М), спирту (8,5–12,5 М) і солубілізованої води (до 67,8 М) утворюють об'ємні циліндричні міцели з гелеподібними прошарками й тому характеризуються підвищеною в'язкістю. Подальше збільшення концентрації ППС (14,5 М) не тільки не підвищує солубілізацію водних розчинів, а й призводить до руйнування стабілізаційних гелеподібних прошарків і системи загалом.

За використання хлориду кальцію зі збільшенням концентрації ППС колоїдна розчинність водного розчину порівняно з аналогічним розчином Na_2CO_3 зростає повільніше, тобто змішаний адсорбційно-сольватний шар стає гранично щільним і менш еластичним. На нашу думку, це є наслідком локалізації спирту здебільшого усередині міцели [8], а не в ГЛШ. Відповідно солубілізується менша кількість сольового розчину в полярній частині, тоді як діаметр міцел, згідно з дани-

Таблиця 3. Солюбілізаційна ємність мікроемульсій, стабілізованих олеодіном

| Номер зразка | Вміст спирт/ПАР | | Склад системи, об'ємна частка, %.: ПАР/вуглеводень/ІПС/водний розчин солі | Розчин Na ₂ CO ₃ /ПАР | | Розчин CaCl ₂ /ПАР | |
|------------------------|-----------------|-------|---|---|-------|-------------------------------|-------|
| | М | % об. | | моль | % об. | моль | % об. |
| 0,1 М р-н – 4,14 % | | | | | | | |
| 1 | 4,5 | 3,4 | 3,84/88,92/3,15/4,09 – Na ₂ CO ₃ 3,93/91,12/3,23/1,72 – CaCl ₂ | 24,5 | 4,25 | 10 | 1,74 |
| 2 | 6,5 | 5,0 | 3,75/86,83/4,53/4,89 – Na ₂ CO ₃ 3,87/89,59/4,67/1,87 – CaCl ₂ | 30,0 | 5,14 | 11 | 1,9 |
| 3 | 8,5 | 6,5 | 3,82/88,39/6,0/1,79 – Na ₂ CO ₃ 3,81/88,27/5,98/1,94 – CaCl ₂ | 10,8 | 1,83 | 11,9 | 1,97 |
| 0,2 М розчин – 8,28 % | | | | | | | |
| 4 | 4,5 | 6,8 | 7,2/79,76/5,91/7,13 – Na ₂ CO ₃ 7,5/83,0/6,15/3,35 – CaCl ₂ | 22,8 | 7,67 | 10,2 | 3,46 |
| 5 | 6,5 | 10,0 | 6,79/75,18/8,2/9,83 – Na ₂ CO ₃ 7,25/80,31/8,75/3,69 – CaCl ₂ | 33,3 | 9,16 | 11,5 | 3,82 |
| 6 | 8,5 | 13,0 | 6,94/76,95/10,91/5,2 – Na ₂ CO ₃ 7,0/77,79/11,03/4,18 – CaCl ₂ | 17,2 | 5,49 | 13,3 | 4,33 |
| 0,3 М розчин – 12,42 % | | | | | | | |
| 7 | 4,5 | 10,3 | 10,13/71,63/8,42/9,82 – Na ₂ CO ₃ 10,73/75,69/8,9/4,68 – CaCl ₂ | 22,2 | 10,87 | 10,3 | 4,90 |
| 8 | 6,5 | 14,9 | 9,33/65,85/11,21/13,61 – Na ₂ CO ₃ 10,26/72,38/12,31/5,05 – CaCl ₂ | 33,6 | 15,7 | 11,6 | 5,31 |
| 9 | 8,5 | 19,4 | 8,7/61,33/13,58/16,39 – Na ₂ CO ₃ 9,79/69,07/15,3/5,84 – CaCl ₂ | 40,2 | 19,60 | 12,0 | 6,20 |
| 10 | 10,5 | 24,0 | 9,14/64,49/17,67/8,70 – Na ₂ CO ₃ 9,34/65,9/18,06/6,7 – CaCl ₂ | 21,8 | 9,52 | 16,3 | 7,18 |
| 0,5 М розчин – 20,70 % | | | | | | | |
| 11 | 4,5 | 17,1 | 15,00/57,27/12,37/15,36 – Na ₂ CO ₃ 16,37/62,52/13,51/7,6 – CaCl ₂ | 23,5 | 18,14 | 10,67 | 8,22 |
| 12 | 6,5 | 24,7 | 13,41/51,25/16,0/19,34 – Na ₂ CO ₃ 15,28/58,38/18,23/8,11 – CaCl ₂ | 33,1 | 23,9 | 12,2 | 8,81 |
| 13 | 8,5 | 32,5 | 12,06/46,07/18,9/22,97 – Na ₂ CO ₃ 14,28/54,56/22,37/8,79 – CaCl ₂ | 42,9 | 29,81 | 14,0 | 9,62 |
| 14 | 10,5 | 40,1 | 10,81/41,28/20,9/27,01 – Na ₂ CO ₃ 13,48/51,50/26,07/8,95 – CaCl ₂ | 57,5 | 37,02 | 15,2 | 9,81 |
| 15 | 12,5 | 47,5 | 9,94/37,96/22,75/29,35 – Na ₂ CO ₃ 12,77/48,77/29,23/9,23 – CaCl ₂ | 67,8 | 41,52 | 16,6 | 10,17 |
| 16 | 14,5 | 55,0 | 11,06/42,27/29,33/17,34 – Na ₂ CO ₃ 12,08/46,14/32,02/9,76 – CaCl ₂ | 36,0 | 20,97 | 18,6 | 10,81 |

ми динамічного світловимірювання, навпаки, зростає.

Як і в системах із карбонатом натрію, в отриманих мікроемульсіях показники максимальної солюбілізації за сталої молярної концентрації ІПС/ПАР практично не відрізняються, що дає підставу припустити утворення однотипних міцел. Останні, мають слабку колоїд-

дну розчинність і великий діаметр, тому легко флокулюють й коагулюють з наступним відокремленням води як окремої фази. Цікаво, що в межах досліджених концентрацій у жодному з випадків ми не спостерігаємо впливу високих концентрацій спирту на спонтанну кривизну міжфазової плівки. Очевидно, це є наслідком

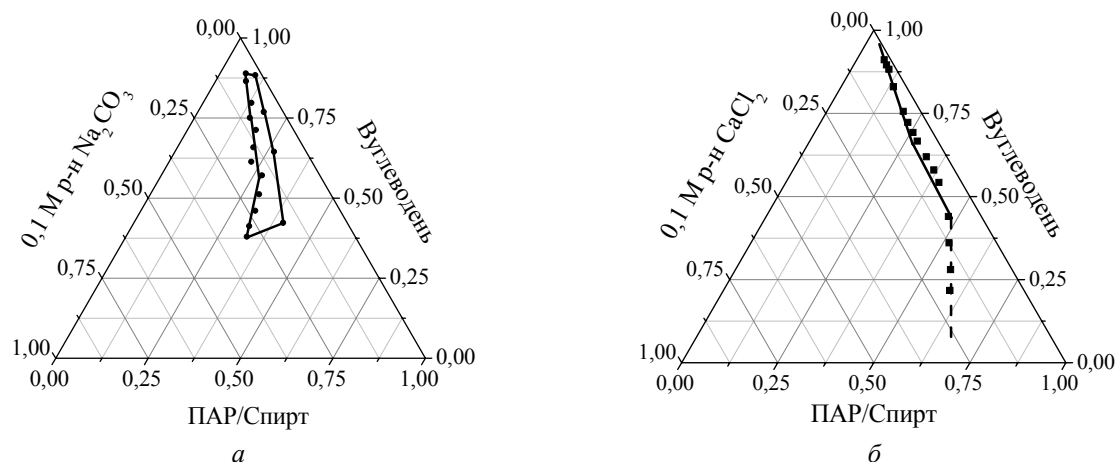


Рис. 2. Фазові діаграми для систем олеодін/нефрас/ПС/вода за концентрації ПАР 0,1–0,5 М й співвідношенні ПАР/ПС – 1:(4,5–14,5) М з використанням: а) 0,1 М розчину Na_2CO_3 , б) 0,1 М розчину CaCl_2

компактного розміщення молекул ПАР на поверхні поділу фаз унаслідок їх висолування.

Проаналізувавши отримані мікроемульсійні системи, можна констатувати, що зі збільшенням вмісту ПАР і спирту межі формування однофазних мікроемульсійних систем розширюються (рис. 2).

Для мікроемульсій на основі хлориду кальцію ділянка мікроемульгування в усьому діапазоні розглянутих концентрацій значно більша, що уможливило приготування стійких систем із різним вмістом води та спирту.

Таким чином, у всіх досліджуваних системах зростала сольобілізаційна ємність в результаті збільшення об'єму циліндричних міцел. Звідси, згідно з даними праці [9], ємність розчинення води геометрично пов'язана з радіусом крапель мікроемульсій, який, у свою чергу, термодинамічно пов'язаний зі стійкістю мікроемульсійних систем. Підвищені концентрації ПАР створюють сприятливі умови як для максимальної сольобілізації водних розчинів, так і для пришвидшення процесу їх розчинення внаслідок граничного зниження міжфазового натягу та формування низки об'ємних міцелярних структур.

Нарешті, порівнявши отримані емульсії й мікроемульсії загалом, слід зазначити їх дивовижну відмінність залежно від способу приготування, будови й колоїдно-хімічних властивостей (табл. 4).

З аналізу даних табл. 4 випливає, що отримання стійких емульсійних систем перш за все потребує великих енергозатрат для диспергування крапель води, тоді як мікроемульсії формуються самочинно або за слабого перемішування. В мікроемульсіях ПАР і співПАР розміщуються на поверхні поділу фаз *в/о*, тому забезпечується оптимальне ущільнення їх міжфазової поверхні. В емульсіях, навпаки, молекули ПАР на поверхні поділу утворюють менш щільний шар, що створює передумови для флокуляції й коагуляції крапель аж до виділення води в окрему фазу. У зв'язку з

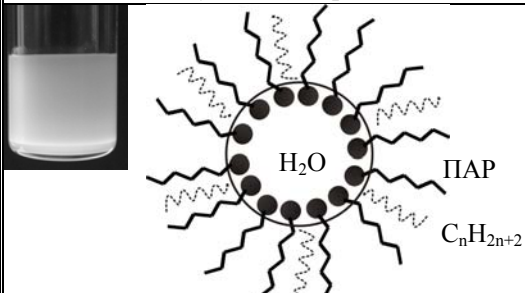
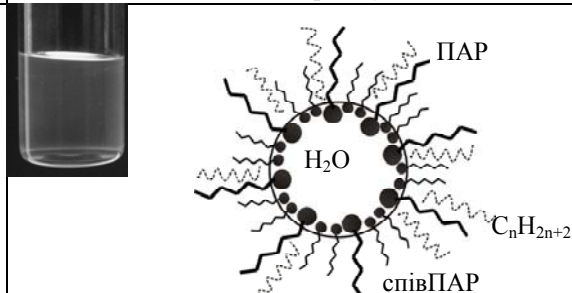
цим у вивчених емульсійних системах відшарування вуглеводневої фази стає помітним лише через декілька місяців. Емульсіям властива кінетична стійкість, яка в більшості випадків забезпечується структурно-механічним фактором.

У мікроемульсіях, навпаки, дисперсна фаза настільки тонкодиспергована, що краплі води, які надійно екрановані ПАР/співПАР, легко відштовхуються одна від одної і швидко розподіляються по всьому об'єму системи. Звідси стійкість мікрогетерогенних систем забезпечується адсорбційно-сольватним та ентропійним факторами, які відповідають за термодинамічну стійкість. Рівномірний розподіл крапель дисперсної фази пояснюється їх надзвичайно малими розмірами – до 140 нм, вони видимі лише в електронний мікроскоп. Мікроемульсії є оптично-прозорими, оскільки розмір їх крапель менший за довжину хвилі світла і світло не розсіюється. В емульсіях, навпаки, світлорозсіювання переходить у відбиття великими мікронними краплями дисперсної фази; такі системи оптично неоднорідні й за високих концентрацій ПАР набувають молочно-білого забарвлення. Однією з характерних відмінностей цих систем є показники міжфазового натягу, які в емульсійних системах сягають 3–4 мН/м, у мікроемульсії – $1,2 \cdot 10^{-2}$ – $3,7 \cdot 10^{-3}$ мН/м. Через вміст спиртів мікроемульсії мають високі кривизну та еластичність міжфазової плівки, що уможливило сольобілізацію значних кількостей полярних речовин.

Отже, узагальнивши отримані результати, можна зробити такі висновки:

1. Катіоактивний жир та виділений з нього олеодін є ефективними емульгаторами-стабілізаторами зворотних емульсій. Зі збільшенням їх масової частки до 1–2 % у поєднанні з електролітами в'язкість, густина, електро-стабільність і стійкість інвертних емульсійних систем підвищуються, що дає змогу легко регулювати технологічні властивості емульсій при їх практичному використанні.

Таблиця 4. Характерні ознаки емульсійних і мікроемульсійних систем

| Емульсія (макросистема) | Мікроемульсія |
|--|---|
|  <p>ПАР – утворення міжфазової плівки</p> |  <p>співПАР – забезпечення еластичності й гідропровідності міжфазового шару</p> |
| Ліофобні системи | Проміжні ліофобно-ліофільні системи |
| Кінетично стійкі | Термодинамічно стійкі |
| Відносна розрідженість міжфазової плівки | Висока щільність міжфазового адсорбційно-сольватного шару |
| Діаметр міцел понад 1000 нм | 1–100 нм |
| Непрозорі, опалесцювальні | Оптично-прозорі |
| Міжфазовий натяг понад 1 мН/м | 10^{-2} – 10^{-4} мН/м |
| Мала кривизна й певна жорсткість міжфазового шару | Велика кривизна й підвищена еластичність міжфазового шару |
| Багатофазові, множинні системи | Однофазова система |

2. Встановлено, що в олеодині поєднані аміноаміди кислот ріпакової олії з реакційним гліцериним, моно- і діацилгліцеринами та ізопропанолом, перші з яких підвищують поверхневу активність, й отже, диспергувальну здатність, другі – забезпечують стабільність олеодисперсних систем як унаслідок об'ємного структуроутворення, так і в результаті формування змішаного адсорбційно-сольватного шару, що дозволяє отримувати термодинамічно стійкі мікроемульсії.

3. Внаслідок утворення об'ємних циліндричних міцел із гелеподібними прошарками мікрогетерогенні системи з високими концентраціями ПАР (0,3–0,5 М) та ізопропанолу (8,5–12,5 М) дають змогу сольобілізувати до 68 М води або водних розчинів солей-реагентів, а це створює передумови для використання розроблених мікроемульсій як реакторів для синтезу нанодисперсних систем різного технологічного призначення.

1. Акционерное общество закрытого типа “Химико-Ганг”, Пат. № 2110675 РФ, Опубл. 10.05.1998.

2. Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська та ін.,

Пат. на винахід № 91305 України, Опубл.12.07.2010.

3. Поп Г.С., Біленька В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2006, (14), 33–41.

4. Русанов А.И., *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*, Химия, 1992.

5. Г.С.Поп, В.І.Біленька, В.С. Броварець та ін. *Наук. вісник Чернів. ун-ту*, 2012, (20), 50–53.

6. Brunette S., Roux D., Bellocq A. M. et al. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87 (6), 1028–1034.

7. Mukherjee Surajit, Miller Clarence A., Fort Tomlinson, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 91 (1), 223–243.

8. Яновская Л.А. Юфит С.С. *Органический синтез в двухфазных системах*, Химия, 1982.

9. Mean-Jeng Hou, Shah D. O., *Langmuir*, 1987, (3), 1086–1096.

Надійшла до редакції 30.05.2012 р.

Эмульсии и микроэмульсии, стабилизированные олеохимическими поверхностно-активными веществами

Г.С. Поп, В.И. Беленькая, Л.Ю. Бодачевская

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 573-25-52*

С использованием биоразлагаемых олеохимических ПАВ создан ряд устойчивых инвертных эмульсий с регулируемыми коллоидно-химическими свойствами и термодинамически устойчивых микроэмульсий, которые обладают высокой солубилизационной емкостью и могут быть использованы как нанореакторы для синтеза ультрадисперсных веществ.

Emulsions and microemulsions stabilized by oleochemical surfactants

G.S. Pop, V.I. Bilenka, L.Ju. Bodachivska

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 573-25-52*

A number of stable invert emulsions with controlled colloid-chemical properties and thermodynamically stable microemulsions, which have a high solubilization capacity and can be used as nanoreactors for the synthesis of superdispersed materials have been produced using biodegradable oleochemical surfactants.