

Устойчивость трехфазных пен, стабилизированных частицами и поверхностно-активными веществами различной природы

Н.Г. Вилкова¹, С.И. Мишина², Н.Н. Мазурин², А.А.Шумкина¹

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

²Пензенский государственный университет

Аннотация: Изучена устойчивость трехфазных пен, стабилизированных частицами и поверхностно-активными веществами (ПАВ) различной природы. Различная степень гидрофобизации частиц короткоцепочечным ПАВ - гексиламином может сопровождаться изменением свойств дисперсной системы от высокократных и малоустойчивых пен до структурированных низкой кратности. Уменьшение устойчивости пен, стабилизированных гидрофобизованными частицами оксида титана, при концентрации длинноцепочечного ПАВ - цетиламмоний бромида Спав \geq Сскм может быть обусловлено снижением краевого угла смачивания твердых частиц.

Ключевые слова: пены, твердые частицы, поверхностно-активные вещества, устойчивость.

Стабилизация пен частицами твердой фазы открывает широкие возможности для применения таких дисперсных систем для получения новых материалов и различных технологических процессов. Актуальность данной проблемы подчеркивает значительное число исследований, проведенных в 90-х годах прошлого века, и современные исследования. Установлено, что стабилизация дисперсных систем твердыми частицами обеспечивается следующими факторами:

- адсорбцией частиц-стабилизаторов и образованием плотного межфазного слоя на границе раздела жидкость/газ;
- капиллярным давлением в пленке пены, стабилизированной твердыми частицами;
- электростатическим или стерическим отталкиванием между адсорбционными слоями;
- упругостью и механической прочностью сетки-структуры, образуемой твердыми частицами в дисперсионной среде.

Образование плотного слоя частиц напрямую связано с энергией адсорбции отдельной частицы на межфазной поверхности [1, 2]:

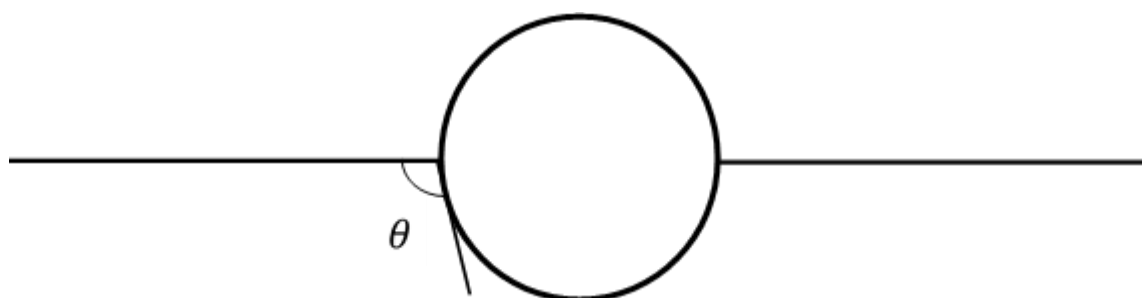
$$\Delta G = \pi R^2 \sigma (1 \pm \cos \theta)^2,$$

где R – радиус частиц, σ – поверхностное натяжение жидкость/газ; θ – краевой угол, образующийся в точке трехфазного контакта между жидкостью, газом и твердой частицей.

Интерес представляет не только процесс формирования частиц-стабилизаторов различными методами, но и исследование оптимальных значений краевых углов смачивания частиц определяющие в дальнейшем устойчивость пены.

Гидрофобные частицы легко разрушают пены и являются хорошими пеногасителями. Данный вопрос анализируется в обзоре [3].

а)



б)

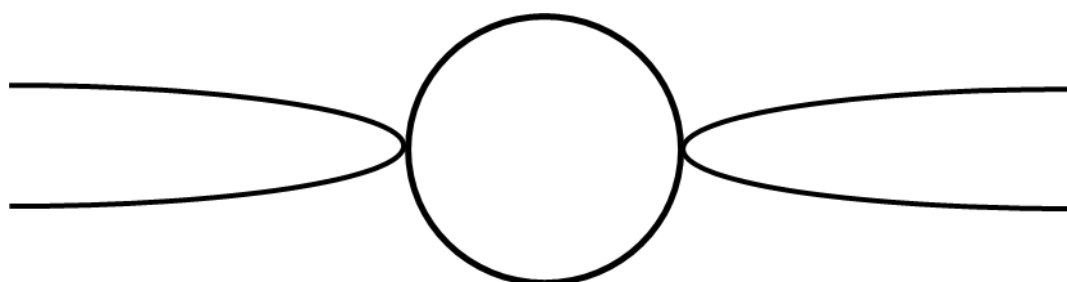


Рис.1 Влияние гидрофобизованной частицы на поведение пенной пленки: а) равновесное расположение на поверхности; б) локальное утончение пленки, приводящее к прорыву.

В результате исследования расположения частицы на поверхности пленки (рис.1) установлено, что поверхность пленки является сначала плоской вплоть до контакта с твердой частицей, а от скорости ее утончения зависит скорость сближения менисков. При краевом угле $\Theta \geq 90^\circ$ происходит отрыв мениска от частицы, ее «высвобождение» и прорыв пленки. Существенное влияние оказывает и форма частиц твердой фазы. При $\Theta \leq 90^\circ$ частицы конической формы проявляют пеногасящее действие.

В литературе отсутствует единое мнение о значениях краевого угла смачивания стабилизаторов, обеспечивающих формирование устойчивой пены и пленки. Теоретически показано [4], что угол контакта (θ) поверхности наночастиц для стабилизации пенной пленки может иметь диапазон от 20° до 90° , однако Хантер и соавторы [5] предположили, что оптимальный угол контакта составляет от 70° до 80° . Считается, что хорошие пены возможны, при достижении угла контакта 80° и более. Факторами, влияющими на изменение краевого угла смачивания частиц и устойчивость пены, являются изменение концентрации гидрофобизатора и электролита, ультразвуковые воздействия, температура, водородный показатель. [6, 7] Ранее изучено влияние степени гидрофобизации пенных пузырьков и значения краевых углов из суспензий свежесожденного (рН = 4,5-5) гидроксида алюминия при увеличении концентрации масляной кислоты. Доказано, что увеличение концентрации масляной кислоты от 0,6% до 3,5% при постоянной концентрации сульфата алюминия, равной 3%, приводит к увеличению краевых углов в исходных суспензиях до определенных максимальных значений ($\Theta = 58,6^\circ$). Получение устойчивых пен из свежесожденного гидроксида алюминия и масляной кислоты возможным лишь при рН = 4,5-5. Повышение устойчивости пен при повышении концентрации гидрофобизатора наблюдали и в пенах, стабилизированных гидрофобизованным кремнеземом (Аэросил-380) [8]

при фиксированном содержании твердой фазы, соответствующем концентрации аэросила 1%, 2%, 4% в исходной суспензии, и изменении концентрации гексилamina от 37,5 мМ до 60 мМ, а также в суспензиях Ludox HS-40 с исходным нанометрическим размером частиц твердой фазы.

Следует отметить, что различная степень гидрофобизации частиц сопровождается изменением свойств дисперсной системы от высокократных и малоустойчивых пен до структурированных низкой кратности при их исследовании в гравитационном поле и методом приложенных перепадов давления [9, 10]. В частности, при $\theta \approx 30^\circ$ из 2% и 20% золя Ludox HS-40 с короткоцепочечным ПАВ - гексилaminом образуются неустойчивые пены (высотой 1-2 см), быстро разрушающиеся при действии приложенного перепада давления $\Delta P=5$ кПа, и характеризующиеся объемной долей жидкости (ϕ) = 0,01. При гидрофобизации частиц кремнезема длинноцепочечным ПАВ-цетиламмонийбромидом (ЦТАБ) наблюдался подобный характер разрушения пен. Однако объемная доля жидкости в пенах, полученных из суспензии состава $0,5 \cdot 10^{-3}$ ЦТАБ+ 0,1 NaCl + 0,25 % Ludox при $\Delta P=1$ кПа, может уменьшаться до 0,001 при $\theta \approx 30^\circ$. Повышение устойчивости дисперсных систем наблюдается при увеличении концентрации гидрофобизатора до критических значений ($C_{кр}$), и рост краевого угла до $\theta \approx 45^\circ-50^\circ$. При этом в пенах, полученных из суспензий кремнезема и гексилamina, увеличение объемной доли жидкости до 0.05-0.016 и образование геля в дисперсионной среде являлось дополнительным фактором повышения их устойчивости. При $C \geq C_{кр}$ устойчивость пен понижалась вследствие коагуляции частиц и образования крупных агрегатов, не стабилизирующих пену. Помимо этого, наблюдаемое в указанном интервале концентраций изменение вязкости системы приводило к образованию тонких ($H = 1$ см) слоев малоустойчивой пены.

Проведено исследование процесса разрушения пен и кинетики установления капиллярного давления в пенах, стабилизированных гидрофобизо-

ванным длинноцепочечным ПАВ и оксидом титана. Значения капиллярного давления и время жизни пены, стабилизированной ЦТАБ в присутствии твердой фазы под действием перепада давления, приведены в табл. 1.

Таблица 1

с(ЦТАБ), моль/л	ΔP , кПа	$P\sigma$, кПа	с(TiO_2), %	t, мин
$5 \cdot 10^{-4}$	2	2	0,1	≈ 15
$6 \cdot 10^{-4}$	2	2	0,1	27

Результаты показывают, в условиях приложенного перепада давления, равного 2 кПа, повышение концентрации ПАВ и, соответственно, увеличение краевого угла смачивания твердых частиц повышало устойчивость образующейся пены при исследовании ее под действием приложенного перепада давления. При этом капиллярное давление быстро (в течение 2 минут) достигало равновесного значения (2 кПа) при концентрации ПАВ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и краевом угле смачивания твердых частиц $\Theta = 35^\circ$. При дальнейшем повышении гидрофобизации частиц до $\Theta \approx 40^\circ$ и концентрации ЦТАБ $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдали достижение равновесного капиллярного давления $P\sigma = \Delta P = 2$ кПа при замедлении скорости его установления. Следует отметить, что в таких пенах возможно установление равновесного капиллярного давления, равного 3 кПа. Гидрофобизация частиц длинноцепочечным ПАВ при его концентрации $C \geq KKM$ не приводила к образованию устойчивых пен. Ранее установлено, что угол смачивания изученных в работе частиц оксида титана в присутствии катионного ПАВ достигал максимального значения (45°) при концентрации ПАВ 10^{-3} моль/л. Причем дальнейшее повышение концентрации ЦТАБ снижало краевой угол до $\Theta = 25,8^\circ$. Подобное снижение краевого угла при $C_{пав} \geq C_{ккк}$ рассмотрено в [11]. Установлено, что при малых concentra-

циях ПАВ (менее 10^{-3} моль/л) на стеклянной поверхности адсорбируется один монослой иона цетилтриметиламмония с гидрофобными группами, направленными наружу. Увеличение концентрации ПАВ и его дальнейшая адсорбция могла привести к формированию гидрофильной поверхности. Вероятно, что данное явление обуславливает наблюдаемое снижение устойчивости пен при $C_{\text{пав}} \geq C_{\text{ккм}}$.

Литература

1. Aveyard R. Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interfaces // Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91, № 17. pp. 2681-2697.

2. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. 391 p.

3. Кругляков П.М. Механизмы пеногасящего действия. // Успехи химии. 1994. Том 63, вып. 6. С. 493-506.

4. Kaptey G. Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 230, № 1-3. pp. 67-80.

5. Hunter T.N. The role of particle in stabilising foams and emulsions / Hunter T.N., Pugh R.J., Franks G.V., Jameson G.J. // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. № 137. pp. 57-81.

6. Fujii S., Iddon P., Ryan A., Armes S. Aqueous particulate foams stabilized solely with polymer latex particles// Langmuir. 2006. № 22(18). pp. 7512-7520.

7. Gonzenbach U.T., Stuart A., Tervoort E., Gaucker L. J. Stabilization of foams with inorganic colloidal particles// Langmuir. 2007. № 22(16). pp. 10983-10988.

8. Нуштаева А.В., Вилкова Н.Г. Гидрофобизация частиц кремнезема

различными катионными поверхностноактивными веществами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 63, № 3. С. 22-29.

9. Нуштаева А.В., Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Стабилизация пен и эмульсий нерастворимыми порошками. Пенза: ПГУАС, 2011. 132 с.

10. Мишина С. И. Исследование устойчивости и синерезиса пен, стабилизированных частицами коллоидального кремнезема и гидроксида алюминия: дисс. канд. хим. наук:02.00.11, Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 2013. 176 с.

11. Айлер Р.К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. / Пер. с англ. под ред. В.П. Прянишникова. М.: Мир, 1982. 416 с.

Referenses

1. Aveyard R. Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interfaces // Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91, № 17. pp. 2681-2697.

2. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. 391 p.

3. Kruglyakov P.M. Uspekhi himii. 1994. V. 63, issue 6. pp.493-506.

4. Kaptey, G. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 230, № 1-3. pp. 67-80.

5. Hunter T.N. Advances in Colloid and Interface Science. 2008. № 137. pp. 57-81.

6. Fujii S., Iddon P., Ryan A., Armes S. Landmuir. 2006. № 22(18). pp. 7512-7520.

7. Gonzenbach U.T., Stuart A., Tervoort E., Gaucker L. J. Langmuir. 2007. № 22(16). pp. 10983-10988.

8. Nushtaeva A.V., Vilkova N.G. Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2021. T.63, № 3. pp. 22-29.

9. Nushtaeva A.V., Vilkova N.G., Elanyova S.I. Stabilizaciya pen i emul'sij nerastvorimymi poroshkami [Stabilization of foams and emulsions with insoluble powders]. Penza: PGUAS, 2011. 132 p.

10. Mishina S. I. Issledovanie ustojchivosti i sinerezisa pen, stabilizirovannyh chasticami kolloidal'nogo kremnezema i gidroksida alyuminiya: diss. kand. him. nauk: 02.00.11 [Study of stability and syneresis of foams stabilized by particles of colloidal silica and aluminum hydroxide: diss. Candidate of Chemical Sciences:02.00.11.]. Moskva: Moskovskij gosudarstvennyj universitet tonkih hi-micheskikh tekhnologij imeni M.V. Lomonosova, 2013. 176 p.

11. Isler R.K. Himiya kremnezema: rastvorimost', polimerizaciya, kolloidnye i poverh-nostnye svojstva, biohimiya. [Silica chemistry: solubility, polymerization, colloidal and surface properties, biochemistry]. M: Mir, 1982. 416 p.