

Поведение и устойчивость пены водных растворов ПАВ

Автор: Dr. Christine Bilke-Krause, Dipl.-Phys. Torben Schörck, Dr. Tobias Winkler

Промышленные процессы производства и очистки предъявляют высокие требования к используемым поверхностно-активным веществам (ПАВ). Важную роль играют не только температура и pH процессов, но и склонность растворов к пенообразованию. В некоторых процессах, например, пенная очистка или флотация, пену создают специально. В других случаях с пеной борются, например, при транспортировке продукта интенсивное пенообразование приводит к увеличению объема, это может привести к плохому течению вещества. Таким образом, необходимо иметь информацию о причинах возникновения пены и о ее стабильности.

Склонность к образованию пены и ее стабильность часто ограничиваются методами измерения. Например, в методе Росс-Майлса необходимо выждать определенное время перед проведением измерения, что для неустойчивых пен не приемлемо. Во многих методах пену нельзя качественно воспроизвести, а это очень важно для сравнения данных полученных разными пользователями в разных лабораториях.

Динамический анализатор пены DFA100 позволяет воспроизводить результаты благодаря созданию одинаковых условий для всех измерений. Запатентованные параметры t_{dev} и t_{tr} описывают стабильные пены и пены с очень малым временем жизни с помощью модели, ориентированной на процесс распада пены. Данный метод рассматривает разрушение пены в три стадии: сначала выделяется вода, далее к выделению воды добавляется разрушение пены и на последнем этапе разрушается только сама пенная структура.

В данной статье сравниваются три поверхностно-активных вещества с разной склонностью к пенообразованию, которые характеризуются с помощью двух параметров h_{max} (макс. высота пенного слоя) и t_{dev} , измеряемых с помощью DFA100. Дополнительно для данных ПАВ измерили реологию поверхности, полученные данные хорошо коррелируются с данными пенообразования.

В качестве ПАВ были взяты криптоамонийные алкилы полигликолиевого эфира карбонатов¹, которые могут быть адаптированы под разные задачи за счет варьирования длины гидрофобной алкильной группы или полярной цепи полиэфира. Формулы исследованных ПАВ, приведены ниже:

- A) $H_3C-(CH_2)_{11-13}-O-(CH_2CH_2-O)_{4.5}-CH_2COONa$
- B) $H_3C-(CH_2)_{11}-O-(CH_2CH_2-O)_{4.5}-CH_2COONa$
- C) $H_3C-(CH_2)_7-O-(CH_2CH_2-O)_5-CH_2COONa$

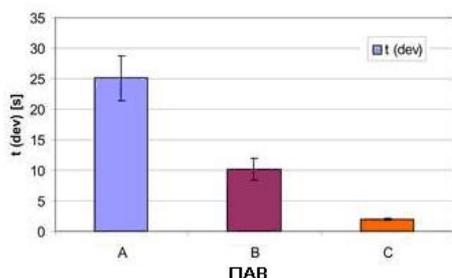
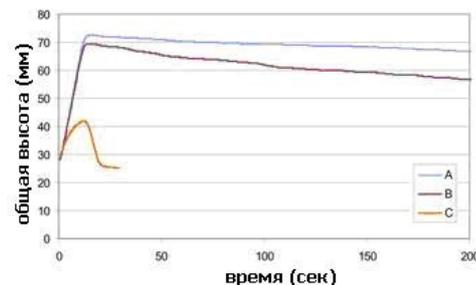
Тип «А» состоял на 65-70% из молекул с цепью C_{12} и максимум на 25% из молекул C_{14} . Тип «В» состоял почти на 98% из молекул C_{12} , а тип «С» - на 98% из C_8 . Ожидалось, что стабильность пены снижается от А к С (согласно информации производителя). Измерения проводились на 0.01% водном растворе, для всех образцов данная концентрация была ниже ККМ. При 21°C растворы имели pH = 6 и вязкость около 0,98 мПа·с.

Исследования проводились на динамическом анализаторе пены DFA100. Каждый образец объемом 50 мл помещали в емкость для образца (капилляр). Через пористое основание капилляра (тип G2, размер пор 40-100 мкм) продували воздух в течение 12 сек (скорость потока была 5 мл/сек). Стабильность пен исследуемых растворов ПАВ, предсказанная производителем, хорошо подтверждается с помощью параметра t_{dev} . Кроме того, измерение поверхностной реологии (модуль упругости жидкости) также подтверждают полученные результаты.

Склонность к пенообразованию

Склонность жидкости к пенообразованию можно оценить непосредственно по максимальной высоте столба жидкости + пены. Согласно полученным данным склонность к пенообразованию уменьшается в ряду:

$$A \geq B > C$$



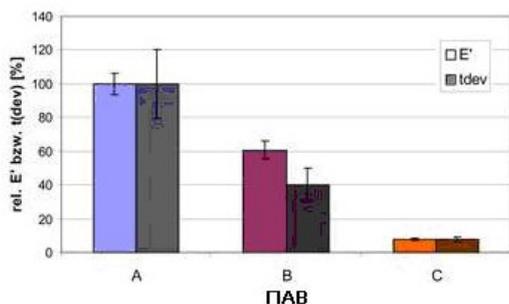
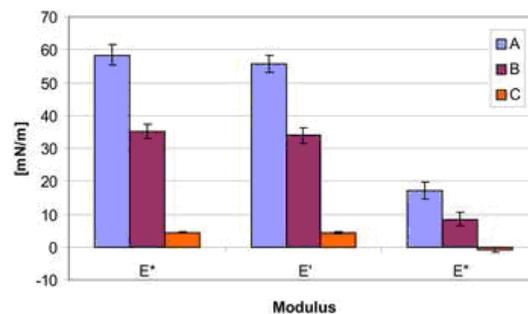
Стабильность пены

Стабильность пены оценивали с помощью параметра t_{dev} , полученного на базе кривой. На диаграмме видно, что по стабильности пен получены следующие результаты:

$$A > B > C$$

В то же время видно, что вещества А и В при одинаковой склонности к пенообразованию, показывают разную стабильность пены. Можно предположить, что разный химический состав веществ больше влияет на стабильность, чем на склонность к пенообразованию.

Для сравнения результатов измерения с независимыми методами были проведены исследования реологических свойств поверхности растворов с помощью осциллографического метода (ODM). Измерения проводились на приборе DSA100R (KRÜSS, Германия). В ходе измерения для каждого вещества были определены параметры E^* (модуль межфазного расширения), E' (модуль упругости) и E'' (модуль потерь). Параметр E^* описывает устойчивость пены: чем выше это значение, тем более стабильна пена. Модуль упругости E' напрямую связан с выделением жидкости во время разрушения пены, что описано в литературе [5-10], таким образом, он полностью коррелируется с параметром t_{dev} .



Физические явления, которые описывает модуль потерь E'' , пока изучаются. При изучении растворов жирных кислот [5] было показано, что высокие значения E'' связаны с высокой стабильностью пен.

Исследование реологических параметров подтвердило, последовательность в стабильности пен $A > B > C$, а также показало, что параметр E^* сильно доминирует над E' , т.е. выделение воды играет большое влияние на стабильность пены. В случае прибора DFA100 данный процесс описывается параметром t_{dev} . Соотношение параметров t_{dev} и E' согласуются для всех трех поверхностно-активных веществ.

Параметры, измеряемые с помощью DFA100, показывают, что с разрушением пены доминирует процесс выделения водной фазы (t_{dev}), при распаде самой пены выделение воды уже незначительно (t_{tr}). Параметр t_{dev} определялся для трех растворов алкил-полигликолевых эфиров карбоксилата, что позволило выявить закономерность в образовании пены. Различия в склонности к пенообразованию и стабильности пены были показаны с помощью параметров h_{max} и t_{dev} . При равной склонности веществ А и В к пенообразованию, стабильность полученных пен была разная.

Данные, полученные на новом приборе DFA100, хорошо коррелируются с данными измерения реологических свойств поверхности жидкости (ODM-метод). Таким образом, параметр t_{dev} подходит для характеристики растворов ПАВ.

Авторы статьи благодарят Dr. Horst Denzer из Kao Chemicals GmbH за предоставление образцов, обменом данными и разрешение на публикацию данной статьи.

- [1] H. Denzer, „Cryptoanionische Alkylpolyglycol-ethercarboxylate“, SEPAWA Kongressheft zum 56. SEPAWA Kongress in Würzburg, 2009.
- [2] K. Lunkenheimer, K. Malysa, G. Wienskol, B. Baranska. European Patent Bulletin of 16.01.2008 (Art. 97(3) EPC), European Patent No. 1 416 261 (03 024 885.0) (Application EPA 02024377, 31.10.02).
- [3] K. Lunkenheimer, K. Malysa, K. Winsel, K. Geggel, S. Siegel, „Novel Method and Parameters for Testing and Characterization of Foam Stability“, Langmuir, 2010, 26, 3883-3888.
- [4] S.C. Russev, N. Alexandrov, K.G. Marinova, K.D. Danov, N. D. Denkov, L. Lyutov, V. Vulchev, C. Bilke-Krause, „Instrument and methods for surface dilatational rheology measurements“, Rev. Sci. Instr. 2008, 79, 104102.
- [5] K. Malysa, R. Miller, K. Lunkenheimer, „Relationship between foam stability and surface elasticity forces: Fatty acid solutions“, Colloids Surf., 1991, 53, 47-62.
- [6] D. Langevin, „Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties“, Adv. Colloid Interface Sci., 2000, 88, 209-222.
- [7] C. Stubenrauch, V. B. Fainerman, E. V. Aksenenko, R. Miller, „Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Water/Air Interface“, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 1505-1509.
- [8] C. Stubenrauch, Kh. Khristov, Foams and foam films stabilized by CnTAB: „Influence of the chain length and of impurities“, J. Colloid Interface Sci., 2005, 286, 710-718.
- [9] E. Santini, F. Ravera, M. Ferrari, C. Stubenrauch, A. Makievski, J. Kragel, „A surface rheological study of non-ionic surfactants at the water-air interface and the stability of the corresponding thin foam films“, Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 298, 12-21.
- [10] E. Carey, C. Stubenrauch, „Properties of aqueous foams stabilized by dodecyltrimethylammonium bromide“, J. Colloid Interface Sci., 2009, 333, 619-627.