

Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 3

УДК 544.77

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ПЕНООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Ж.Б.Оспанова¹, К.Б.Мусабеков¹, М.М.Асадов²

¹ Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алма-ата, Казахстан

² Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку

E-mail: mirasadov@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 января 2014 г.

Установлены закономерности пеностабилизирующего действия смесей поверхностно-активных веществ различной природы – додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ и бромида цетилтриметиламмония $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ с неионным полимером – поливиниловым спиртом. Высокую устойчивость пен, полученных из смесей поверхностно-активное вещество–поливиниловый спирт, по сравнению с отдельными компонентами можно связать с образованием смешанных структурированных слоев из поверхностно-активных ассоциатов поливинилового спирта с поверхностно-активным веществом, способствующих утолщению пенных пленок.

Пены широко используются в пожаротушении, производстве строительных материалов, пищевых продуктов, в технологии нефтедобычи, флотационном обогащении руд, химических и биохимических процессах. Особый интерес представляет стабилизация пен смесями низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с водорастворимыми полимерами [1]. Синтетические водорастворимые полимеры, образуя прочные структурированные адсорбционные слои в пенных пленках, способствуют повышению их устойчивости [2]. Результаты исследования пеностабилизирующего действия ассоциатов ПАВ–поливиниловый спирт являются основой создания из промышленно доступных ПАВ и полимеров композиционных пенообразователей, необходимых для различных отраслей народного хозяйства [3].

Цель настоящей работы – установление закономерностей пеностабилизирующего действия смесей ПАВ различной природы: анионного – додецилсульфата натрия (ДСН) и катионного – бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) – с поливиниловым спиртом (ПВС).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали анионное ПАВ – додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25} \times OSO_3Na$ (ККМ $8.3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹), катионное ПАВ –

бромид цетилтриметиламмония $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (ККМ $9.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) фирмы Fluka (Германия) и неионный полимер – поливиниловый спирт с молекулярной массой $M_n = 1-2.6 \cdot 10^4$ (Alfa Aesar, Германия).

Пену получали барботированием воздуха в течение 1 мин через пористый фильтр (пористость 40–100 мкм) в растворы ПАВ и их смесей с ПВС объемом 10 мл [4]. Объем и время разрушения пены определяли как среднее из трех измерений, расходящихся не более чем на 10%.

Кинетику разрушения пен определяли по скорости уменьшения объема пены во времени. Кратность пен оценивали объемом пены, получаемым из единицы объема пенообразующего раствора. Измерение капиллярного давления в каналах Плато–Гиббса проводили по методике, описанной в работе [4]. Поверхностное натяжение водных растворов ПВС, ПАВ и их смесей измеряли методом погруженной пластинки Вильгельми с использованием платиновой пластинки [5]. Все опыты проводили при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Проблема получения высокоустойчивых пен при малых затратах пенообразователей вызывает интерес многих исследователей. Стабилизация пен поливиниловым спиртом изучалась ранее, однако осо-

бенности механизма стабилизации не уточнялись [7].

На рис. 1, *a*, *б* приведены кинетические кривые синерезиса пен, полученных из водных растворов ДСН и ЦТАБ и их смесей с ПВС. Прямые линии получены методом наименьших квадратов, точки – экспериментальные данные.

Аппроксимации временных зависимостей разрушения пены, генерированных из растворов ПАВ и смесей ПАВ–ПВС ($n = 1 \cdot 10^{-4} - 1$, где $n = [\text{ПАВ}]/[\text{ПВС}]$, $c_{\text{ПВС}} = 1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль·л⁻¹), имели вид $V = a + b \lg t$, коэффициенты в этих уравнениях были вычислены методом наименьших квадратов. Получены уравнения регрессии для кинетических кривых пенообразующей способности стабилизированных ПАВ и их смесей с ПВС. Разделив угловой коэффициент наклона прямой для пен из растворов индивидуальных ПАВ на угловой коэффициент наклона прямой для смеси, можно оценить, насколько одна система устойчивее другой (табл. 1).

В частности, сравним степень устойчивости систем $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ДСН и ДСН–ПВС, $n = 1$ по кривым 1 (угловой коэффициент равен 151.2) и 2 (угловой коэффициент равен 24.9) из рис. 1, *a*. Тогда получим значение приблизительно 6; другими словами, устойчивость 2-й системы (ДСН–ПВС, $n = 1$) больше устойчивости 1-й системы ($1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ДСН) примерно в 6 раз.

На рис. 1, *б* кривая 2 состоит из двух участков. Сразу после получения пена в течение небольшого времени устойчива (верхняя часть), затем происходит потеря устойчивости, по-видимому связанная с вытеканием жидкой фазы из пленок, которые утончаются (нижняя часть кривой). Дальнейшее разрушение пены происходит в результате диффузии воздуха и разрыва пленок. Используя табличные данные, можно сопоставить степень устойчивости других составов этих систем.

Сравнивая устойчивость пен из ПАВ в отсутствие и в присутствии ПВС (рис. 1, *a*, *б*), можно видеть, что пенообразующая способность ($V_{\text{пенны}}$) и устойчивость пены во времени в присутствии полимера ПВС многократно возрастает.

Важнейшим свойством пены является пониженное (по сравнению с атмосферным) равновесное капиллярное давление в каналах Плато–Гиббса. Кинетические измерения давления в пенных каналах проводили до получения постоянного значения ΔP ,

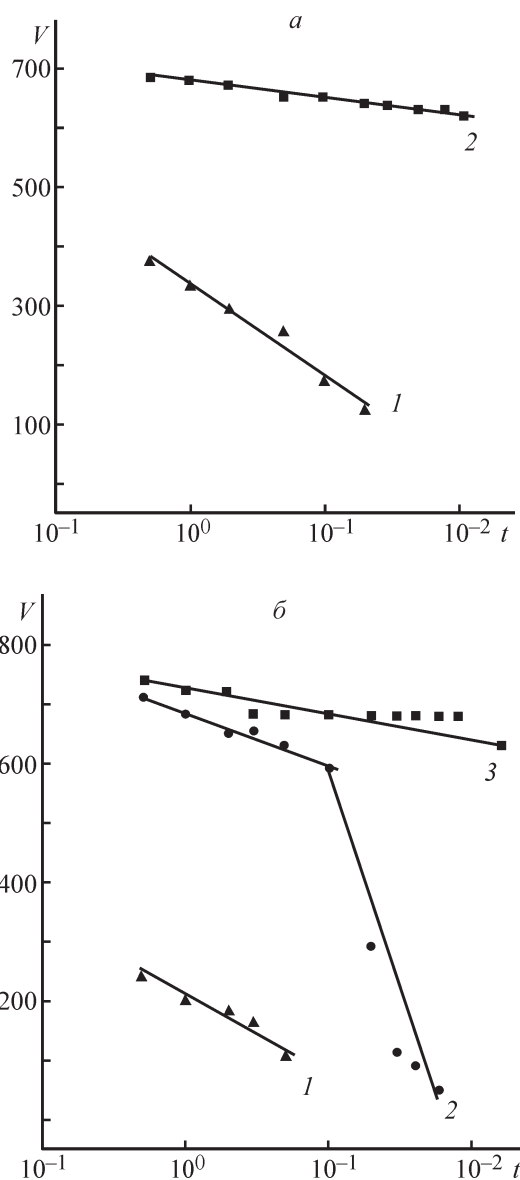


Рис. 1. Кинетические кривые синерезиса пены.

V – объем пены (мл), t – время (мин).

ПАВ: *a* – ДСН, *б* – ЦТАБ; то же для рис. 2, 3.

a) 1 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ДСН; 2 – $n = 1$, где $n = [1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ДСН]/[$1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль·л⁻¹ ПВС].

б) $c_{\text{ЦТАБ}}$ (моль·л⁻¹): 1 – $1 \cdot 10^{-3}$, 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $n = 1$, где $n = [1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ЦТАБ]/[$1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль·л⁻¹ ПВС].

соответствующего максимуму утончения пленки. Со временем за счет утончения пленок кривизна пенных каналов увеличивается, а давление в каналах Плато–Гиббса уменьшается.

Из рис. 2, *a*, *б* видно, что равновесные значения ΔP устанавливаются для всех систем практически за 5–7 мин. Значения капиллярного давления для пен, полученных из водных растворов индивидуальных

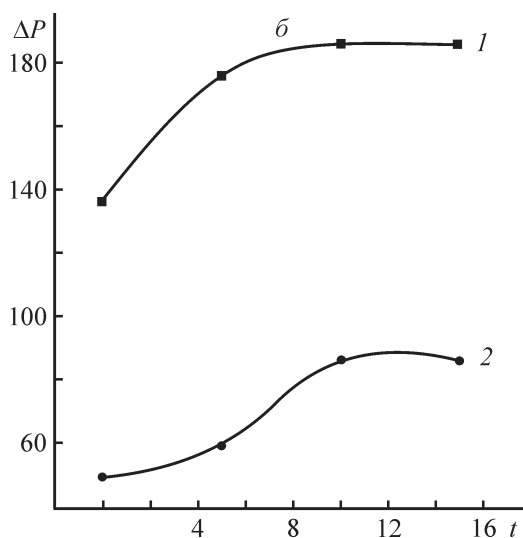
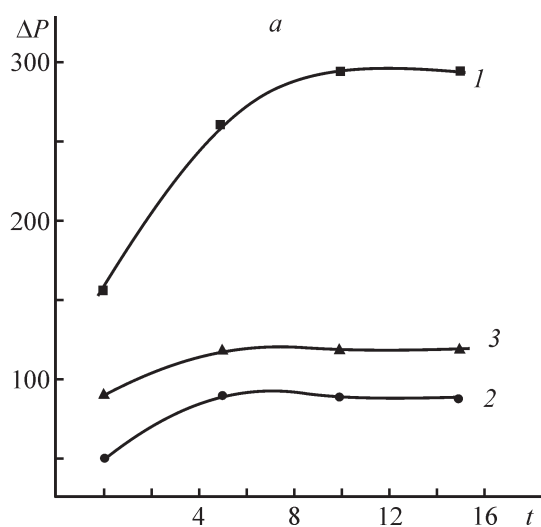


Рис. 2. Кинетика изменения капиллярного давления ΔP (Па) в пенах, полученных из водных растворов ПАВ и композиций ПАВ–ПВС при 298 К.

t – время (мин).

а) 1 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ДНС; $n = 0.1$ (2), 1 (3).

б) 1 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ЦТАБ, $n = 1$ (2).

ПАВ ДНС – $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ и ЦТАБ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, превышают соответствующие значения ΔP_{\max} для пен, стабилизированных ПВС.

Значения равновесного капиллярного давления в пенных каналах Плато–Гиббса позволяют судить о равновесной толщине пенных пленок. Можно предположить, что пенные пленки, полученные из водных растворов ПАВ, обладают меньшей толщиной по сравнению с пленками из тех же ПАВ в присутствии полимера. Наличие адсорбционного слоя полимера может привести к увеличению минимальной

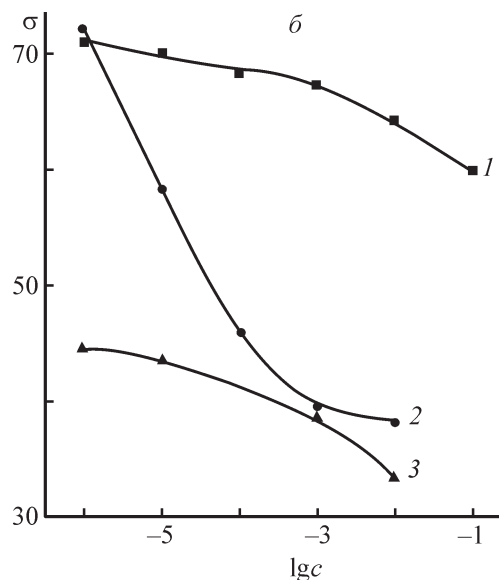
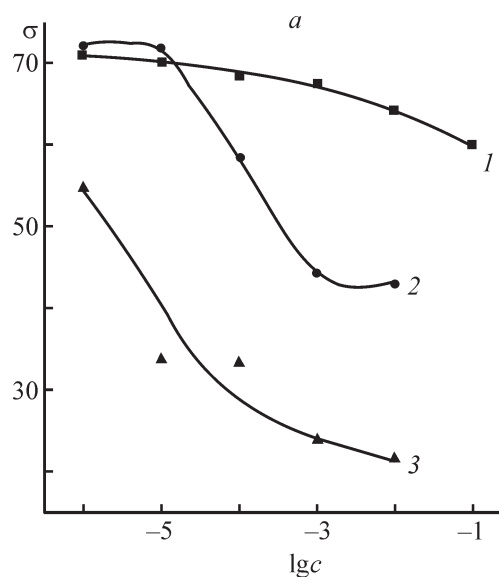


Рис. 3. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения σ (мН·м⁻¹) при 298 К ПВС (1), ПАВ (2) и смеси ПАВ–ПВС, где $c_{\text{ПВС}} = 1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль·л⁻¹ (3). c – концентрация раствора (моль·л⁻¹).

равновесной толщины пленки h_{\min} . Низкие значения ΔP пен из бинарных растворов ПАВ–ПВС могут быть связаны с увеличением толщины пленки за счет образования смешанных адсорбционных слоев ПАВ с ПВС [8].

Поливиниловый спирт характеризуется наличием большого числа гидроксильных групп. Ассоциация неионного полимера и ионных ПАВ в водных растворах может происходить за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобными взаимодей-

Таблица 1
Уравнения регрессии для кинетических кривых синерезиса пены

Система	Уравнение регрессии	<i>r</i>
Для кривых 1, 2 (рис. 1, а)		
$1 \cdot 10^{-2}$ моль·л ⁻¹ ДСН	$V_1 = 336.11 - 151.212 \lg t$ (кривая 1)	0.942
ДСН–ПВС, <i>n</i> = 1	$V_2 = 673.71 - 24.909 \lg t$ (кривая 2)	0.972
Для кривых 1–3 (рис. 1, б)		
$1 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ ЦТАБ	$V_1 = 205.878 - 126.512 \lg t$ (кривая 1)	0.913
$1 \cdot 10^{-2}$ моль·л ⁻¹ ЦТАБ	$V_2 = 688.01 - 88.729 \lg t$ (кривая 2; верхняя часть)	0.969
$1 \cdot 10^{-2}$ моль·л ⁻¹ ЦТАБ	$V_2 = 883.63 - 485.446 \lg t$ (кривая 2; нижняя часть)	0.752
ЦТАБ–ПВС, <i>n</i> = 1	$V_3 = 726.537 - 43.817 \lg t$ (кривая 3)	0.680

Таблица 2
Значения ККМ и поверхностные свойства ПАВ и смесей ПАВ–ПВС

Система	ККМ, моль·л ⁻¹	<i>G</i> , мН·м ² ·моль ⁻¹	$\Delta\sigma_{\text{син}}^{\text{max}}$, мН·м ⁻¹
ДСН	$8 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^5$	–
ДСН–ПВС	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^5$	28.15 (<i>n</i> = 10^{-3})
ЦТАБ	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^6$	–
ЦТАБ–ПВС	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^7$	18.82 (<i>n</i> = 10^{-4})

ствиями. Подобное взаимодействие ПАВ с макромолекулой ПВС может привести к компактному упорядочению и увеличению скорости адсорбции, а также понизит поверхностное натяжение системы ПАВ–ПВС. Повышение стабильности пен, полученных из композиций ПАВ–ПВС, можно связать с совместным влиянием термодинамического (снижение поверхностного натяжения) и структурно-механического (образование смешанных структурированных слоев) факторов устойчивости. Для выяснения влияния термодинамического фактора устойчивости пен было проведено исследование концентрационных зависимостей поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПВС и их смесей (рис. 3, а, б).

Образование устойчивых пен связано со снижением поверхностного натяжения на межфазной границе поверхностная пленка–воздух [6, 9]. Для растворов ПАВ–ДСН и ЦТАБ устойчивые пены получаются при концентрациях, близких к ККМ. В присутствии ПВС значения ККМ ПАВ снижаются.

Из рис. 3, а, б видно, что равновесные значения поверхностного натяжения бинарных смесей ПАВ–ПВС проходят ниже аналогичных изотерм отдельных компонентов. При концентрациях ниже ККМ, когда ПАВ не образует ассоциатов в объеме раствора, полимер и ПАВ сильно взаимодействуют на поверхности, о чем можно судить по резкому понижению поверхностного натяжения за счет усиления адсорбции ПАВ, индуцированного присутствием полимера. Для смеси ЦТАБ–ПВС (рис. 3, б) в области концентраций 10^{-3} моль·л⁻¹ изотермы поверхностного натяжения проходят близко к изотерме чистого ЦТАБ. По всей вероятности, при этих концентрациях (близких к ККМ) ЦТАБ насыщает молекулами ПАВ границу раздела жидкость–газ, и вклад ПВС нивелируется.

Уменьшение ККМ ПАВ в присутствии полимера связано с адсорбцией молекул ПАВ своими гидрофобными группами на развернутой полимерной цепочке с образованием мицеллярных агрегатов, отличающихся по свойствам и структуре от мицелл,

находящихся в растворе [2]. Это обуславливает синергический эффект действия смеси ПАВ–полимер при использовании ее для снижения гидродинамического сопротивления жидкости и повышения устойчивости пен.

По концентрационным зависимостям поверхностного натяжения для всех систем были найдены значения ККМ и поверхностная активность G при 298 К; значения синергического эффекта снижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma_{\text{син}}^{\text{max}}$ рассчитаны по методике, описанной в работе [8] (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, поверхностная активность при добавлении полимера ПВС значительно возрастает для смеси ЦТАБ–ПВС.

Синергическое снижение поверхностного натяжения ($\sim 10 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$) наблюдается во всем интервале относительных концентраций смесей ДСН–ПВС, максимальное значение достигается при $n = 10^{-3}$, где $c_{\text{ДСН}} = 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Высокая пеностабилизирующая эффективность композиций ДСН–ПВС может быть объяснена образованием ассоциатов, обладающих большей, чем исходные вещества, поверхностной активностью.

Для смесей ЦТАБ–ПВС синергизм поверхностного натяжения проявляется только в области малых относительных концентраций компонентов при $n = 10^{-4} - 10^{-3}$, где $c_{\text{ЦТАБ}} = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, при увеличении концентрации ЦТАБ в смеси синергического понижения поверхностного натяжения не наблюдается. По-видимому, это связано с тем, что катионное ПАВ – ЦТАБ слабо взаимодействует с полимером, так как мицеллы ЦТАБ прочно связывают противоионы [2]. В этом случае повышение устойчивости пены из смеси ЦТАБ–ПВС объясняется увеличением вязкости междупеночной жидкости и утолщением пенных пленок в присутствии ПВС.

Выводы

1. Получены пенообразующие композиции поверхностно-активное вещество–поливиниловый спирт, обладающие более высокими пенообразующими свойствами и устойчивостью по сравнению с отдельными компонентами.
2. Предложен способ оценки степени устойчивости пены, полученной из чистого поверхностно-активного вещества и смеси, по угловому коэффициенту

в уравнении регрессии кинетических кривых разрушения пены.

3. Установлены закономерности пеностабилизирующего действия смесей поверхностно-активное вещество–поливиниловый спирт. Для смесей додецилсульфат натрия–поливиниловый спирт преобладает термодинамический фактор устойчивости (синергический эффект снижения поверхностного натяжения), связанный с образованием поверхностно-активных ассоциатов, для смесей бромид цетилтриметиламмония–поливиниловый спирт – структурно-механический фактор устойчивости (образование смешанных структурированных слоев), способствующий утолщению пленок пены в присутствии поливинилового спирта.

4. Полученные результаты могут быть полезными для создания композиционных пенообразователей для практически важных отраслей промышленности с использованием малых количеств доступных поверхностно-активных веществ и поливинилового спирта.

Список литературы

- [1] Aidarova S.B., Ospanova Zh.B., Musabekov K.B., Guden M. // J. Mater. Sci. 2006. V. 5. N 3. P. 3979–3986.
- [2] Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 528 с.
- [3] Jing Liu, Guiying Xu, Shiling Yuan, Peng Jiang // J. Disper. Sci. Tech. 2003. V. 24. N 6. P. 779–787.
- [4] Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Под ред. В.В.Назарова и А.С.Гродского. М.: Академкнига, 2007. С. 285–289.
- [5] Пчелин В.А., Ткачев А.В. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 6. С. 919–921.
- [6] Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. 263 с.
- [7] Жуков И.Н., Шатава О.С., Полозова Т.И. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 5. С. 1001–1004.
- [8] Мусабеков К.Б., Жубанов К.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата: Наука, 1987. 112 с.
- [9] Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки. М.: Химия, 1990. 426 с.