



Московский технологический университет

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

Технология коллоидов и наносистем

Лекция 7

Направление подготовки 04.03.01 «Химия», 4 курс

Пены: строение, способы получения, стабильность и применение

М.Ю. Плетнёв, доктор хим. наук

Москва, 2016

Технология стабильных эмульсий (резюме прошлой лекции)

Обеспечение устойчивости - решения

Субмикронный размер частиц – *эффективное диспергирование*

Узкое распределение (монодисперсность) – *эффективное диспергирование*

Надежная стабилизация путем:

- лиофилизации ДС – *оптимальное ПАВ-эмульгатор*, эффективно снижающее σ ,
- повышения заряда частиц – *подходящее ПАВ-эмульгатор*,
- загущения (стерический фактор) – *ВМС, структурообразователь, твердый эмульгатор*,
- подгонки плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды,
- использования ингредиентов-осмопротекторов, снижающих растворимость материала частиц в дисперсионной среде и скорость Оствальдова созревания (*парафины, сквалан, силиконы – для М/В, глицерин, сахара, гиалуроновая кислота, карбамид, электролиты – для В/М*).





ПЛАН ЛЕКЦИИ

- ✓ Пены как грубодисперсные лиофобные системы, их примеры.
- ✓ Способы получения пен.
- ✓ Концентрационная характеристика влагосодержания, зависимость строения пены от кратности.
- ✓ Роль вязкоупругости и капиллярных эффектов в устойчивости пенных пленок.
- ✓ Особенности стекания (синерезиса) и реологического поведения пен. Черные пленки.
- ✓ Факторы, определяющие устойчивость двух- и трехфазных пен.
- ✓ Полидисперсность пены и диффузионный перенос газа как фактор неустойчивости.
- ✓ Механизмы действия пеногасителей и антивспенивателей, сферы их применения.
- ✓ Стабилизация и разрушение пен твердыми частицами.
- ✓ Пены и пенообразователи в пожаротушении.



Пены как грубодисперсные системы

Пены (foams) представляют собой грубодисперсные системы с жидкой или твердой дисперсионной средой и высокой концентрацией газовой дисперсной фазы.

Чистые жидкости не дают пены, а твердые вещества (металлы, полимеры, керамика и т.п.) могут давать П. или пенообразные пористые структуры при охлаждении/отверждении.

Пенообразование более всего характерно для растворов *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*, при этом могут получаться П., «живущие» от секунды, минуты (как, например, в шампанском) до нескольких часов или даже суток.

В момент выделения газа из жидкости (если только не происходит быстрое отверждение дисперсионной среды) может кратковременно существовать газовая эмульсия, которая претерпевает расслоение, а газовые пузырьки объединяются (коалесцируют) в более крупные.



Пены как грубодисперсные лиофобные системы

Пены (foams) представляют собой грубодисперсные системы с жидкой или твердой дисперсионной средой и высокой концентрацией газовой дисперсной фазы.

Чистые жидкости не дают пены, а твердые вещества (металлы, полимеры, керамика и т.п.) могут давать П. или пенообразные пористые структуры при охлаждении/отверждении.

Природные и искусственные материалы: пемза, пенобетон, пенопласт.





Газовые пузырьки в чистой жидкости



- Достигая поверхности пузырек немедленно лопается.
- Пенообразование невозможно в чистой жидкости.
- Наличие пены – свидетельство ее загрязненности.



Способы получения пен

Пены получают *диспергированием газа в жидкости* или *конденсационным методом*.

При диспергировании (при падении струи, взбивании, перемешивании, барботировании и т.п.) воздух механически вовлекается в жидкость.

Конденсационные методы получения пен подразделяют на *химические* и *физические*:

В первом случае газовыделение в жидкости происходит в результате химической реакции (пример: термическое разложение бикарбоната аммония, используемого в качестве разрыхлителя теста).

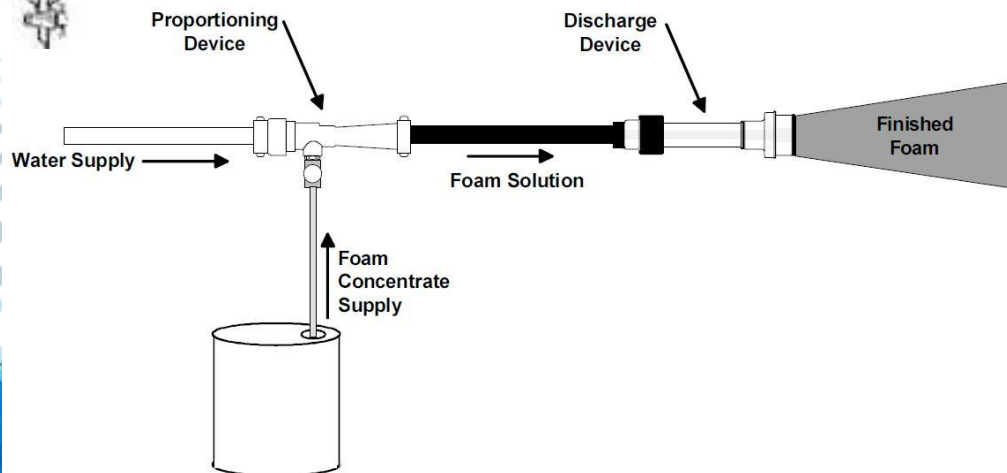
Во втором – газ выделяется вследствие утраты растворимости в жидкости, например, при повышении температуры или сбросе давления (как в шампанском).



Устройства для получения пен

Пены получают диспергированием газа в жидкости или конденсационным методом.

При диспергировании (при падении струи, перемешивании, барботировании, эжектировании и т.п.) воздух механически вовлекается в жидкость.

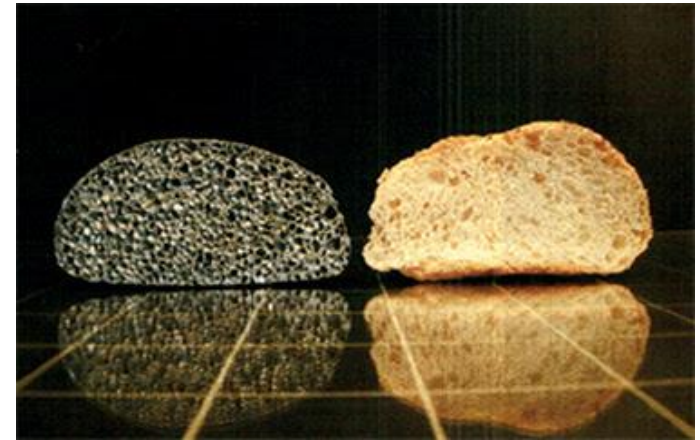


Конденсационные методы получения пены подразделяют на **химические** и **физические**.

В первом случае газовыделение в жидкости происходит в результате химической реакции (пример: термическое разложение бикарбоната аммония, используемого в качестве разрыхлителя теста)

Во втором газ выделяется вследствие утраты растворимости в жидкости, например, при повышении температуры, сбросе давления.

Пена, наполненная CO_2 , образуется в процессах ферментации.



Хлеб и вспененный алюминий – пример твердой пены

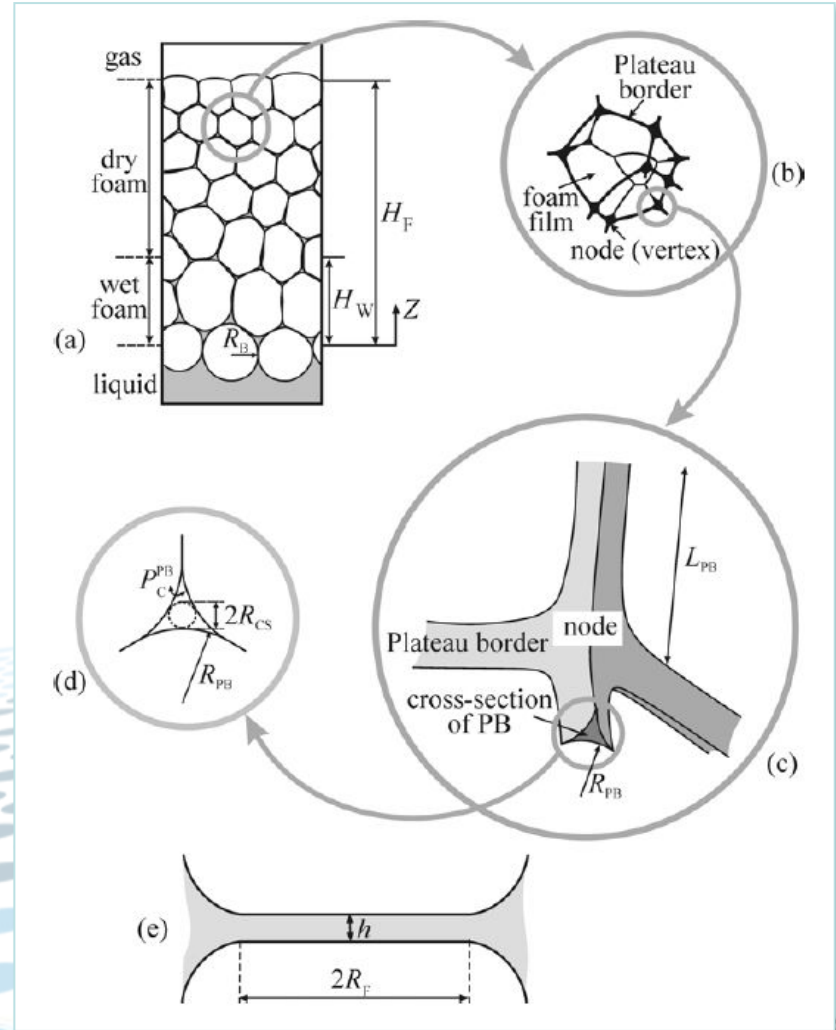




Строение стекающей пены

Схема строения столба пены

- a) в нижней части – пена с высоким содержанием воды, форма пузырьков близка к сферической;
- b) в верхней части столба – пена «сухая», а форма пузырьков – полиэдрическая;
- c) (c), (d), (e) – структурные элементы пены: *границы (каналы) Плато* и пенные пленки. Каналы Плато находятся под пониженным давлением.



Source: N.D. Denkov, K.G. Marinova, in: *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* (B.P. Binks and T.S. Horozov, Eds.), Cambridge University Press, Cambridge (UK), 2006, pp. 383-444.

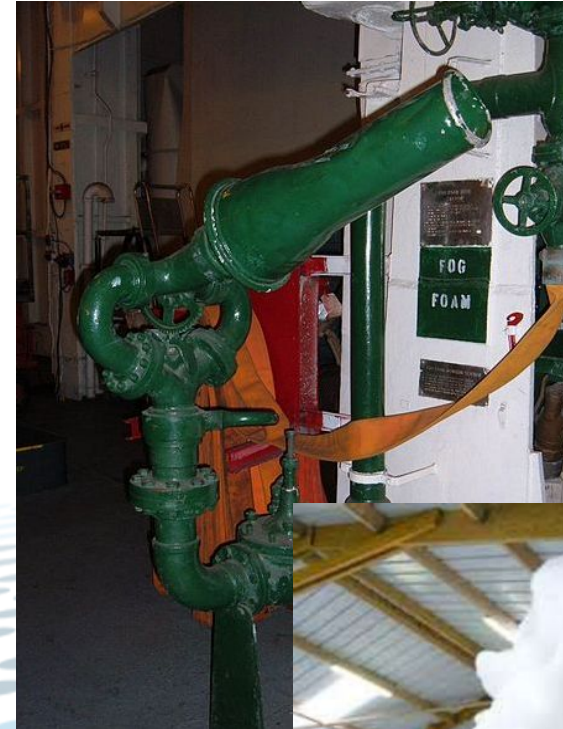


Концентрационная характеристика влажосодержания: кратность пены

Объемное содержание дисперсионной среды характеризуют *кратностью пены* K – отношением объема пены к объему дисперсионной среды: $K = V_{п} / V_{ж}$ ($\rho \approx 1/K$).

Пены подразделяют на:
низкократные ($K < 20$),
среднекратные (20-100),
высокократные (свыше 100).

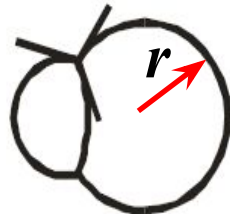
Пены также характеризуют объемной долей газа Φ .
При *синерезисе* $\Phi \rightarrow 1$.





Лапласовское давление в пузырьках пены

Диффузионный перенос газа как фактор неустойчивости пены



Уравнение Лапласа



$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r}$$

В соответствии с уравнением Лапласа избыточное давление Δp в пузырьках пены обратно пропорционально радиусу пузырька r . Различие в радиусах кривизны смежных пузырьков предполагает различие в давлении внутри них. Т.е., *полидисперсность – фактор неустойчивости пены!*

В полидисперсной пене давление в пузырьках не одинаково. Идет диффузия газа через пленки из мелких пузырьков в крупные, растет полидисперсность, и пена претерпевает разрушение.



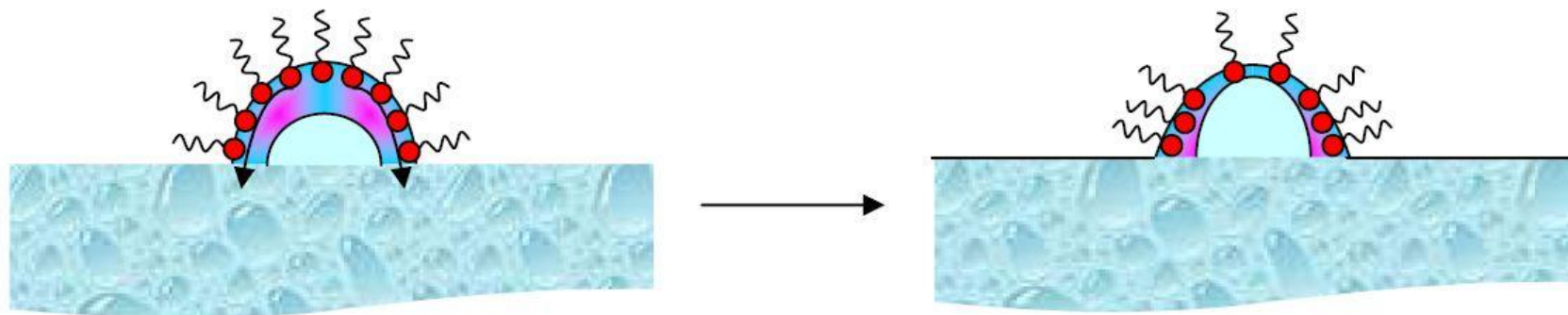
Эффект Марангони как фактор устойчивости пленок и пен

- ✓ Если поверхностное натяжение меняется вдоль межфазной поверхности, то возникает дисбаланс сил, который вызывает встречный поток, вызванный двумерной диффузией ПАВ.
- ✓ Этот поток обусловлен эффектом Марангони.
- ✓ *Эффект Марангони (или эффект Гиббса-Марангони)* – массоперенос ПАВ вдоль межфазной границы Ж/Г или Ж/Ж, обусловленный градиентом поверхностного натяжения.
- ✓ Поверхностное натяжение зависит от температуры и концентрации поверхностно-активного вещества, и поэтому один способов вызвать такой поток заключается в изменении температуры или концентрации.



Эффект Марангони

Важный фактор устойчивости пен и эмульсий



В свежесформованном пузырьке ПАВ равномерно распределено по поверхности. В процессе стекания ПАВ увлекается вниз, «оголяя» верхнюю часть пузырька. Поэтому поверхностное натяжение вверху оказывается выше, чем в нижней части. Возникает *градиент поверхностного натяжения* $\Delta\sigma$, обусловленный разницей в концентрации ПАВ (плотности адсорбционного слоя).

Возникновение градиента влечет поверхностную диффузию ПАВ к ослабленному участку пенной пленки и восстановление ее первоначальной толщины.

При растяжении пенная пленка, таким образом, проявляет упругость, и механизм, ответственный за эту упругость, – эффект Марангони.

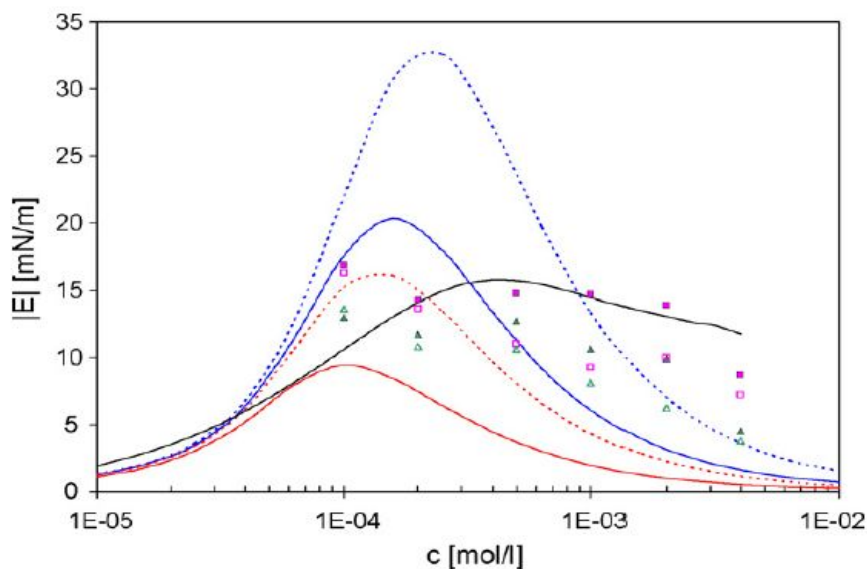
Устойчивость пенной пленки/пузыря

Вязкоупругие свойства толстой пенной пленки · Упругость по Гиббсу-Марангони

Модуль упругости:

$$E = 2A \frac{d\gamma}{dA}$$

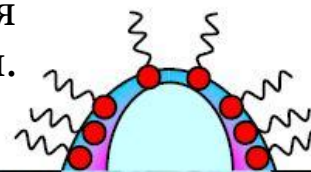
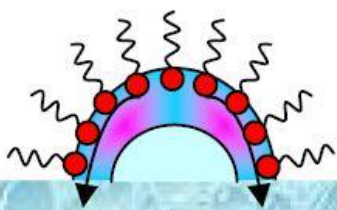
E = Elasticity Parameter
 A = Bubble Surface Area
 γ = Liquid Surface Tension



◀ Экспериментальные (точки) и теоретич. (линии) зависимости модуля вязкоупругости поверхности растворов SDS.

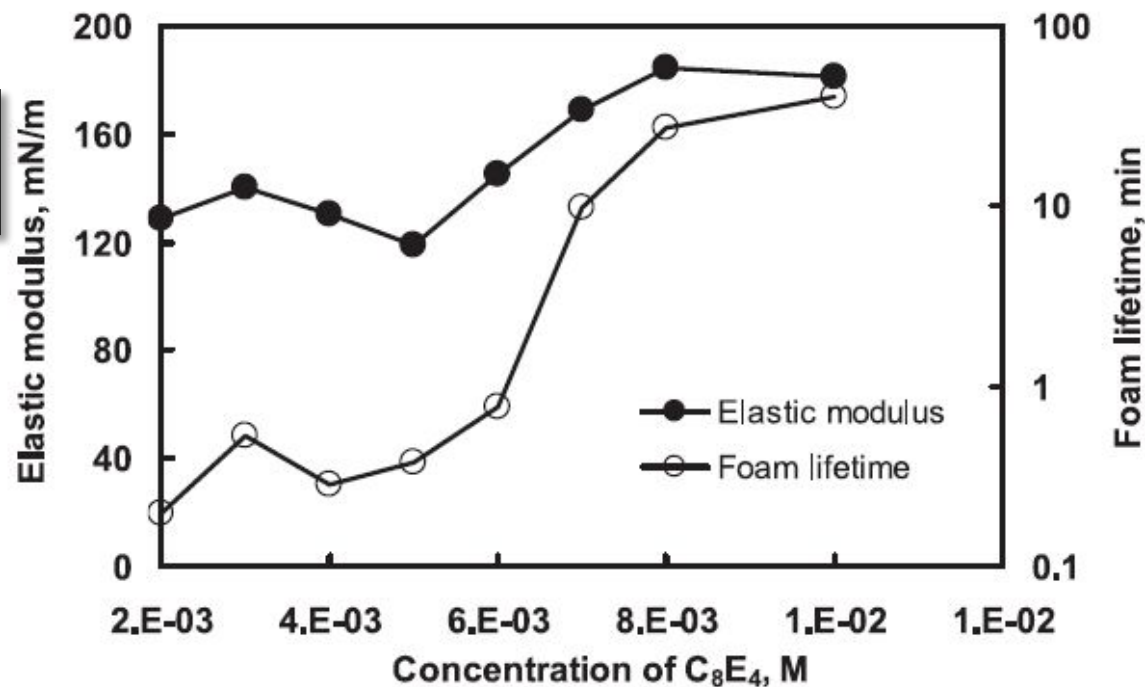
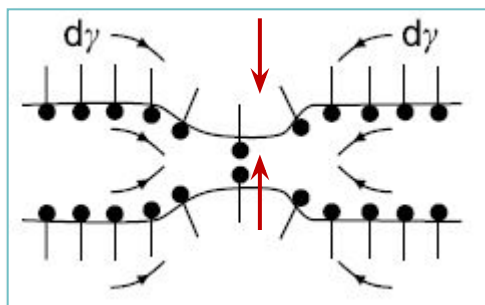
Метод осциллирующего плавающего пузырька (V.B. Fainerman, et al., 2010).

Локальное повышение натяжения влечет репарацию пенной пленки.
 Конкурир. процесс – адсорбция



Модуль упругости пленки и время жизни пены

$$\varepsilon = 2 \left(\frac{d\gamma}{d \ln A} \right) = -2 \left(\frac{d\gamma}{d \ln h} \right)$$

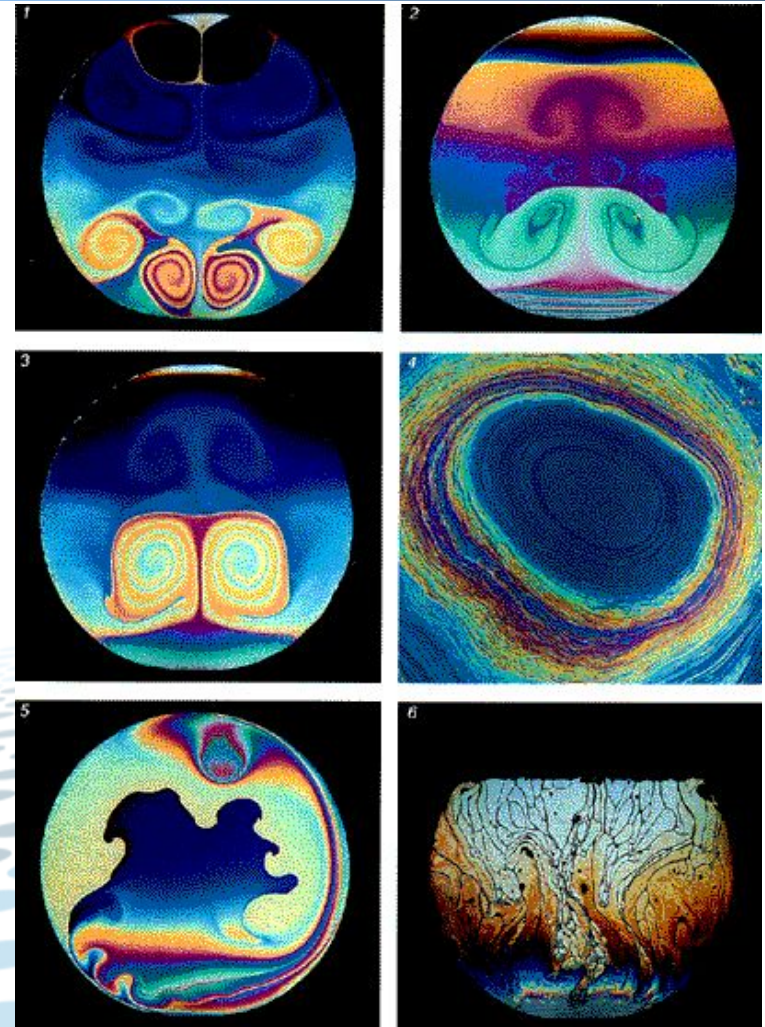
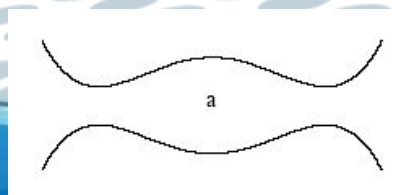
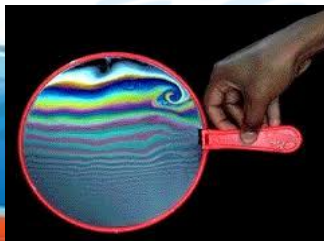


Изменение гиббсовской упругости и устойчивости пены с изменением концентрации тетраэтоксиктанола (C₈E₄).

Иные факторы стабильности пенных пленок: (2) структурирование поверхностного слоя и средней части; (3) электростатическое или иное отталкивание адсорбционных слоев (ДЛФО и др.).

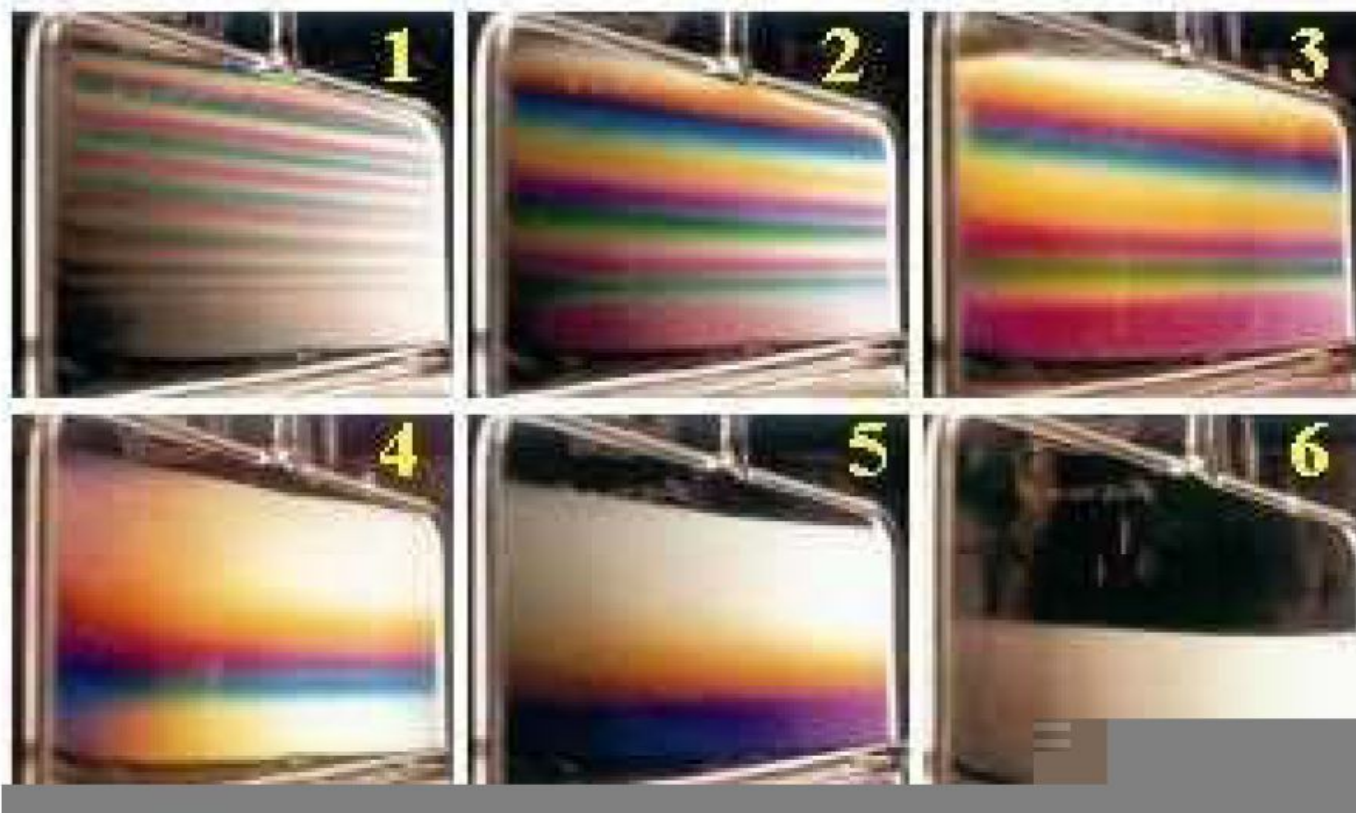
Течение в пенных пленках

- ✓ В толстых пленках жидкость стекает от центра к периферии (Ла Плас!) и вниз (действие силы тяжести), причем в макроскопических пленках картина не бывает симметричной – см. фото.
- ✓ В центре стекающей микроскопической пленки часто образуется осесимметричное утолщение – *димпл* (а).
- ✓ Введение полимеров, типа ГЭЦ, повышает расклинивающее давление в пленке и способно на порядок снижать скорость ее стекания.
- ✓ В тонкой пленке формируются черные участки (*перреновская пленка*).



Стекание пенных пленок

Draining Foam Films



<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/~rkt/tutorials/tutimages/foam.jpg>

Устойчивые к разрыву пенные пленки стекают до предельно тонкого состояния, образуя «черные» (перреновские) пленки (6).

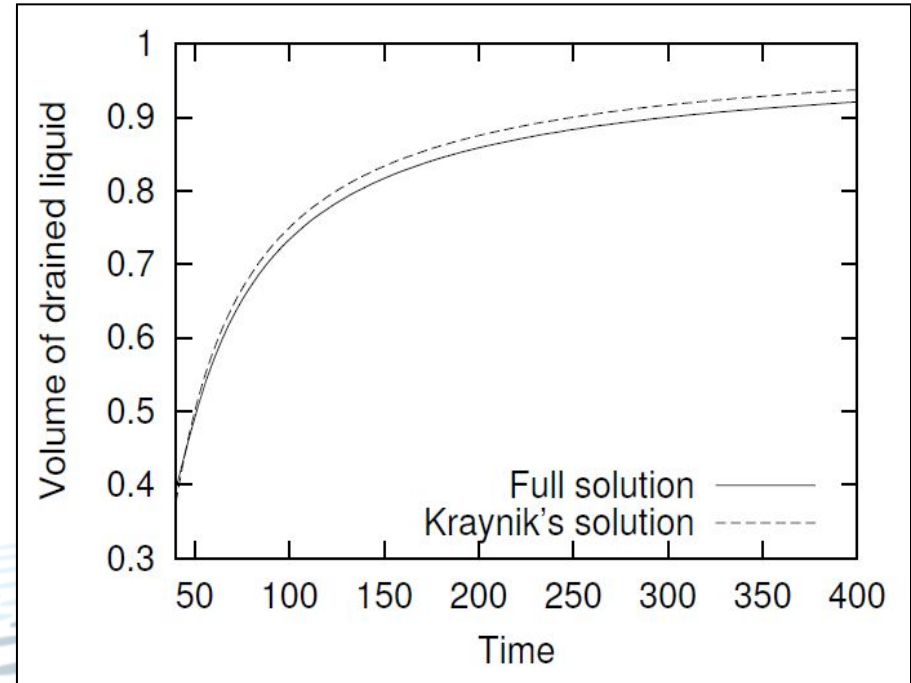


Стекание пен . Foam drainage

При условии, что пена монодисперсна и устойчива (нет разрывов пленок) доля вытекшей из пены жидкости ко времени τ :

$$V/V_0 = 1 - \frac{L}{4\alpha_0\tau}$$

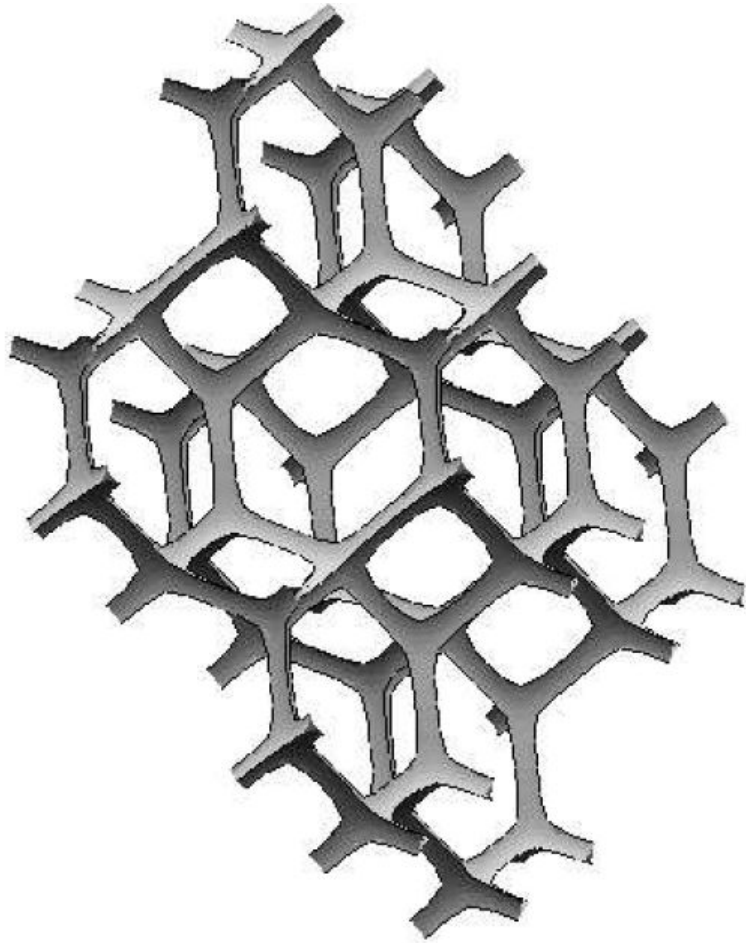
α_0 – начальная объемная доля жидкости в пене ($1/K_0$),
 L – длина канала Плато.



Источник: *S. Hutzler, S.J. Cox, G. Wang, Foam drainage in two dimensions, Colloids & Surfaces A: Physicochem. & Eng. Aspects (2005), 263, No. 1-3, pp. 178-183.*



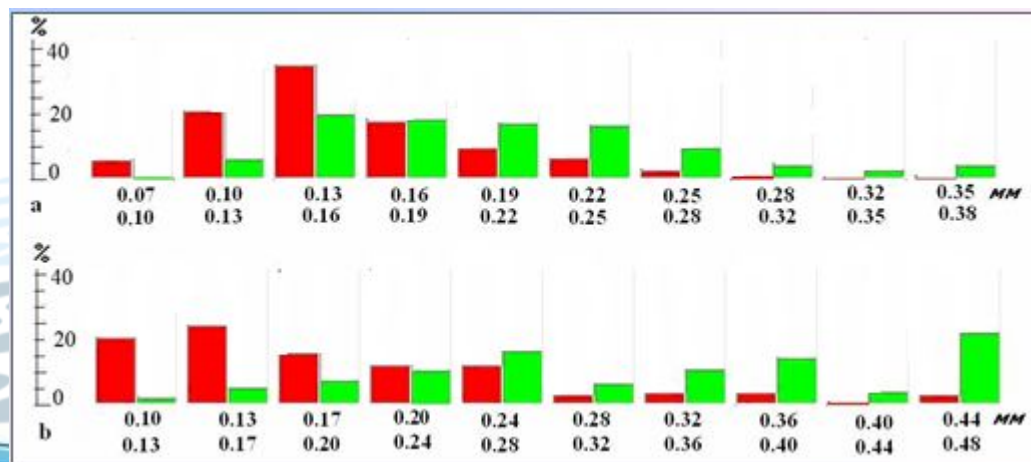
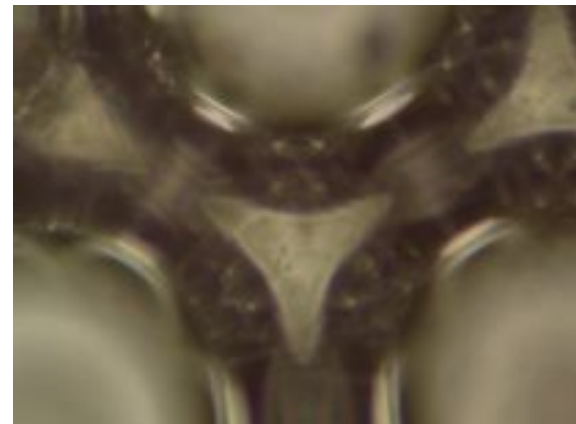
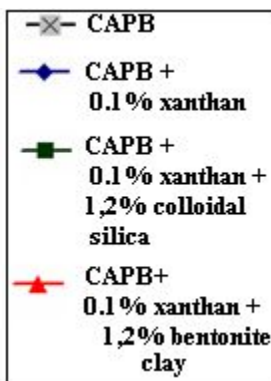
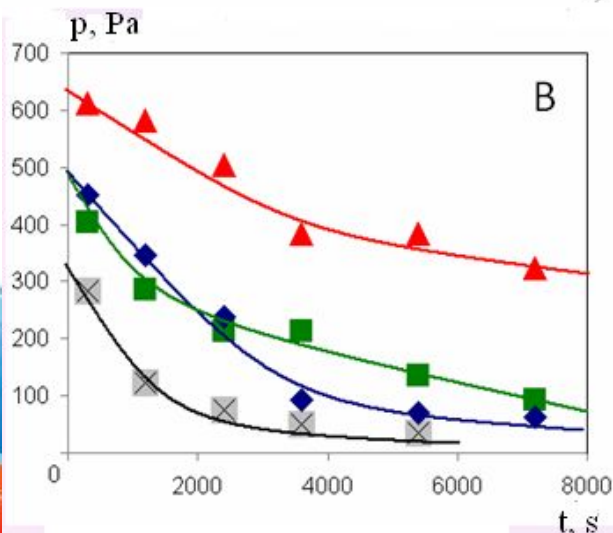
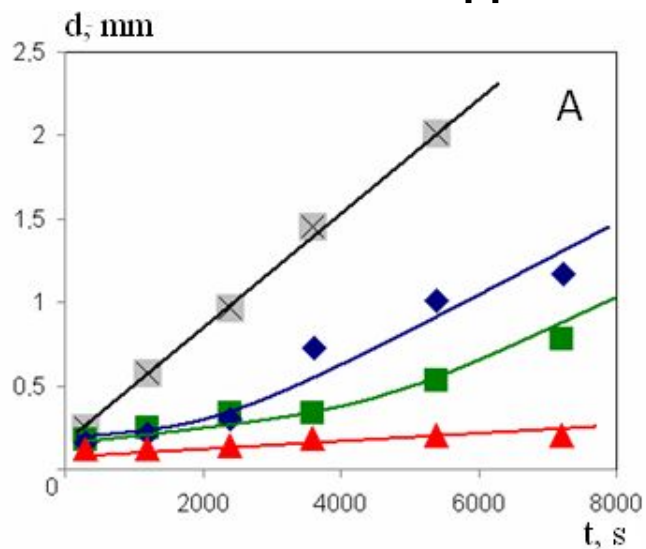
Стекание пен • Foam drainage • Резюме



- ✓ В пенных пленках – радиальное течение раствора к каналам Плато, где давление ниже атмосферного.
- ✓ В полидисперсных пенах стекание идет по каналам Плато под действием силы тяжести и разрушение пены идет намного быстрее, чем в монодисперсных. То же самое – в эмульсиях.
- ✓ Высокократные пены ($K = 500-1000$) не стекают, а, наоборот, способны всасывать жидкость за счет капиллярных сил.

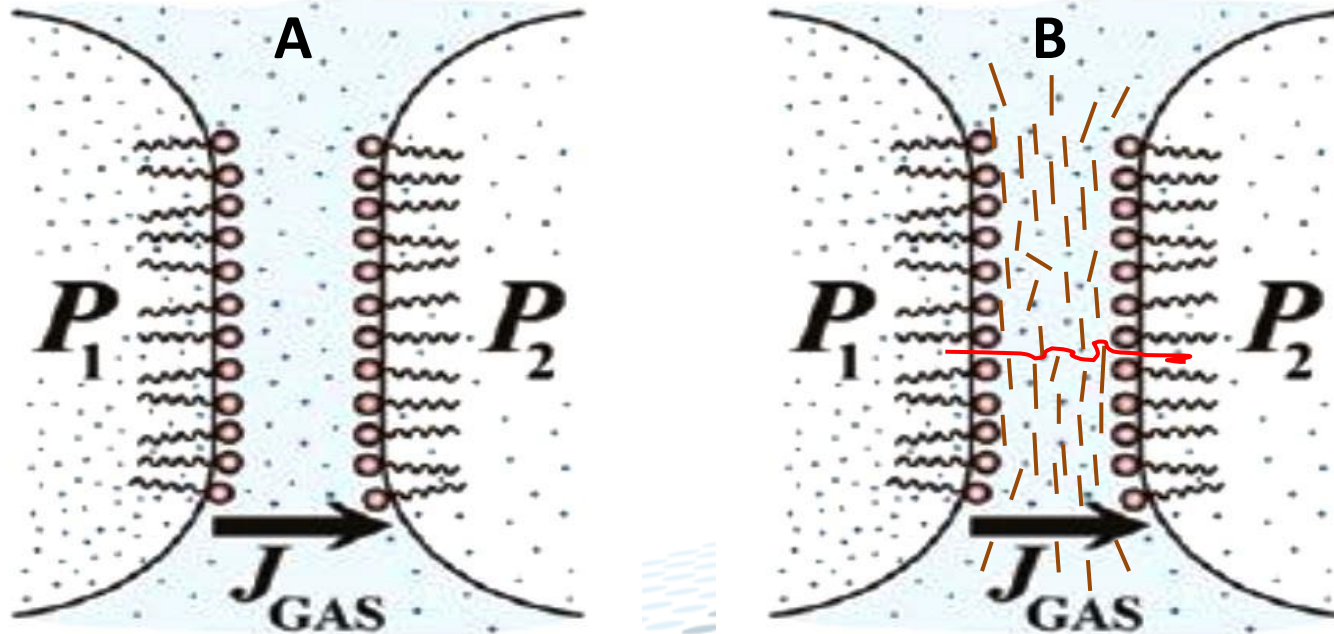
Размер пенных пузырьков и капиллярное давление

Влияние добавок ксантана, бентонита и коллоидального кремнезема



Источник: Erasov V.S., Pletnev M.Y., Pokidko B.V. Stability and rheology of foams containing microbial polysaccharide and particles of silica and bentonite clay. Colloid Journal (2015), V. 77, No. 5, pp. 614-621.

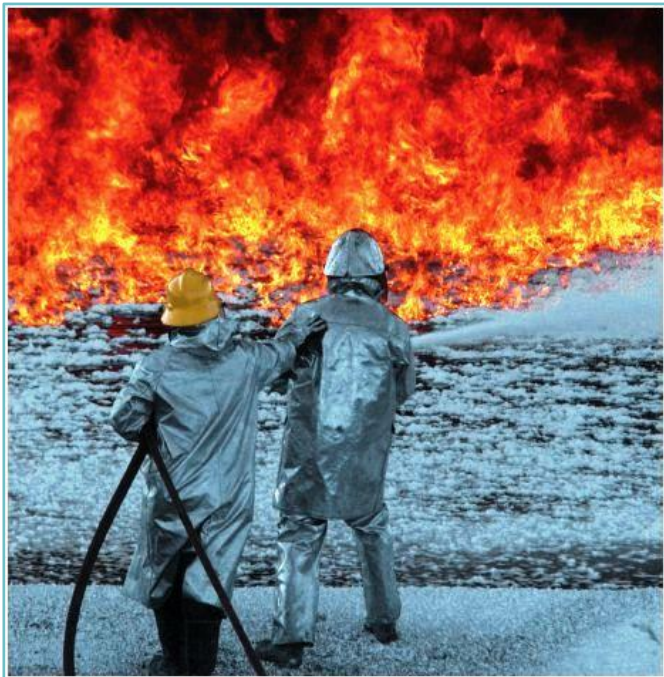
Частицы глины создают «мучительные» пути для диффузии газа в пенных пленках



Inter-bubble gas flow (A) is the main cause of destruction in polydisperse foam along with the drainage. Lamellas of bentonite clay offer much more effective stabilization, in comparison with spherical silica particles, against inter-bubble gas flow leading to destroying polydisperse foams.

Bentonite clay particles in the foam film offer a barrier for the gas

Как остановить стекание пены и усилить ее изолирующую способность?



Источник: Плетнев М.Ю., Н.Б. Терещенко, И. Г. Власенко, Н.Б. Иванова. Синерезис и кинетика установления давления в каналах пен некоторых пенообразователей для пожаротушения. Коллоид. журн. (1988) 50, № 1, с. 160-163.

Пена из водного раствора ПАВ с добавкой полисахарида ксантан очень стабильна.

Пена проявляет *вязкоупругость* и *тиксотропию*, т.е. она не обнаруживает течения при малых перепадах давления, возникающих в столбе пены под действием гравитационных сил.

С этим непосредственно связаны многие важные свойства пены, в частности, изолирующая способность при тушении крупномасштабных пожаров.



Universal Film-forming Foam

Тест на пожаротушение ICAO (A)

Тест на огнестойкость пены AFFF (B)

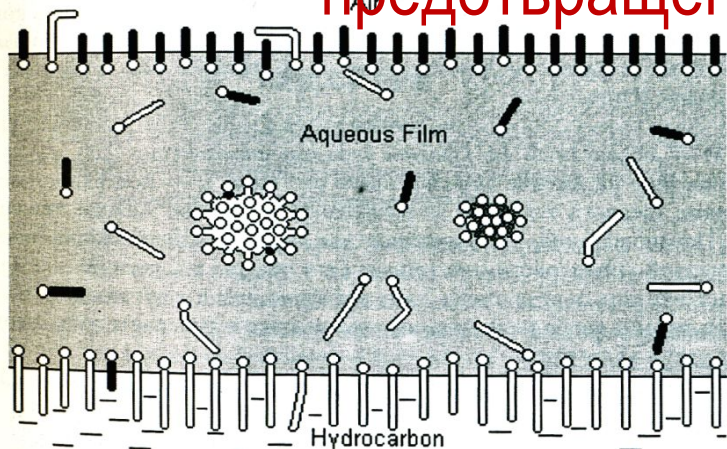


Изолир. способность (тест B)
огнетушащей пены из разных ПО, мин

Foaming Agent	VNIIPO Method	ICAO Method*
Light Water	9.2	5
FC 206		
POF-9	5.5	2
Foam Shield	19.1	8



Предпосылки для эффективного тушения и предотвращения повторного воспламенения



Combination of immiscible fluorocarbon and hydrocarbon surfactants is convenient practise in creating AFFF-type agents.

2. Forming slow-draining and stable foam.

Solution: (i) using combination of foaming agents and foam stabilisers;

(ii) structure formation in the Gibbs channels and foam films;

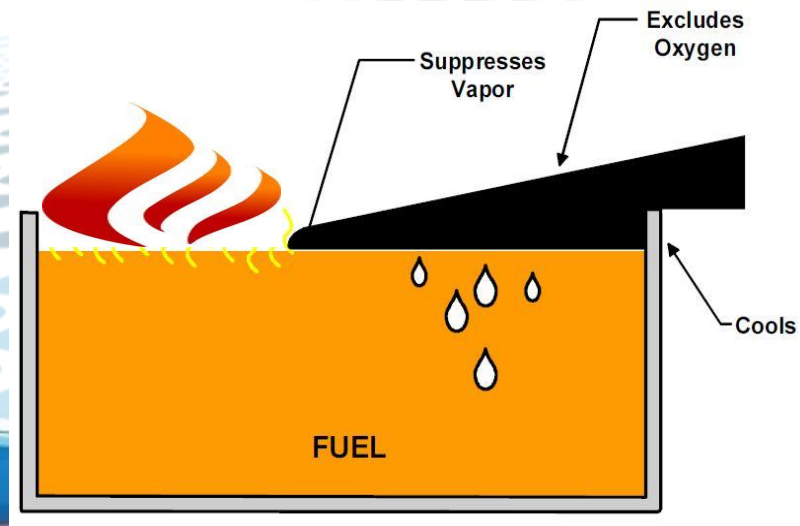
(iii) insoluble gel formation in contact with the burning polar liquid.

1. **Positive spreading coefficient** of aq. foam at surface of the burning liquid:

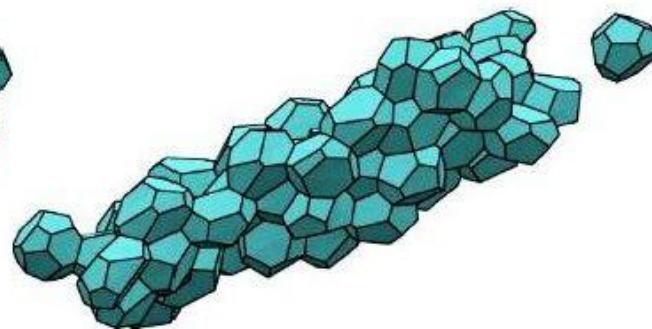
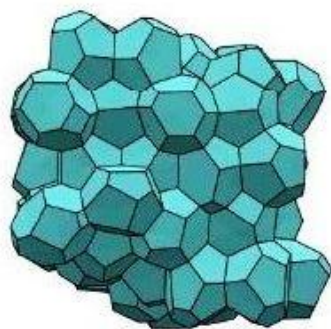
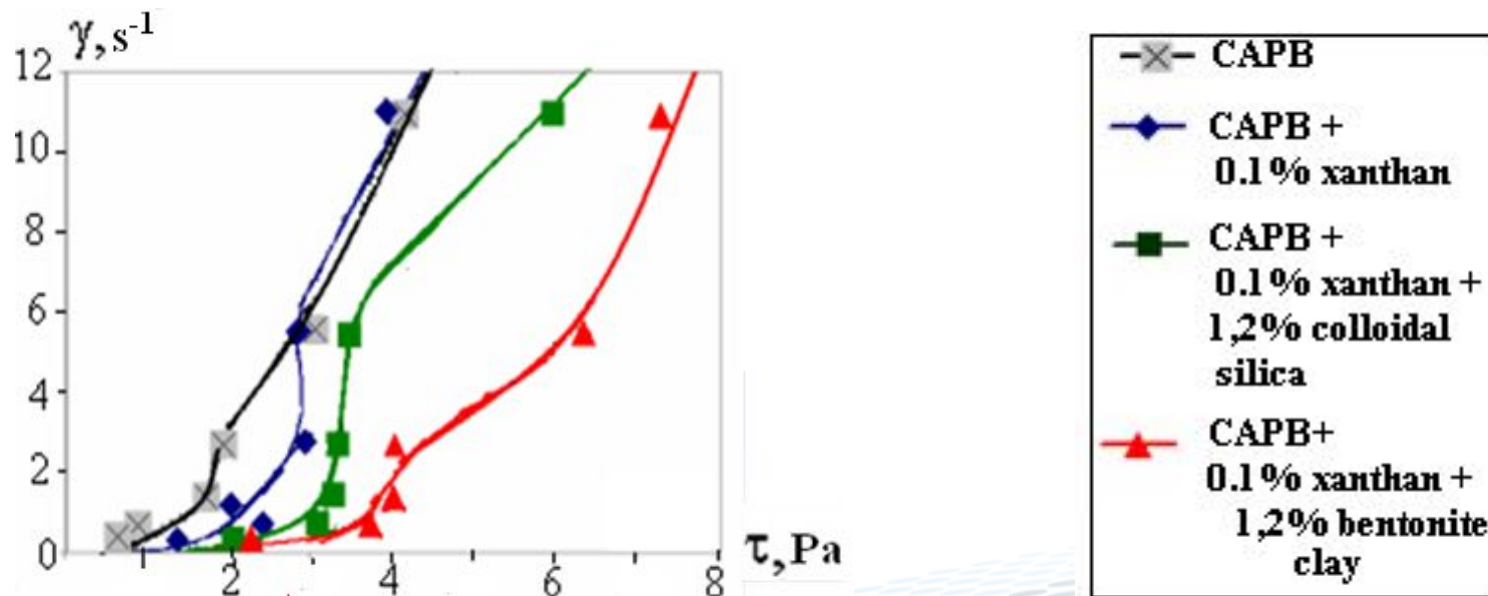
$$S_{W/O} = \gamma_O - (\gamma_W + \gamma_{WO}) \geq 2 \text{ mN/m}$$

Solution: If interfacial tension $\sigma_{WO} \approx 1 \text{ mN/m}$, for effective fighting of gasoline ($\sigma_O = 20 \text{ mN/m}$) the foaming solution must have $\sigma_W \leq 17 \text{ mN/m}$.

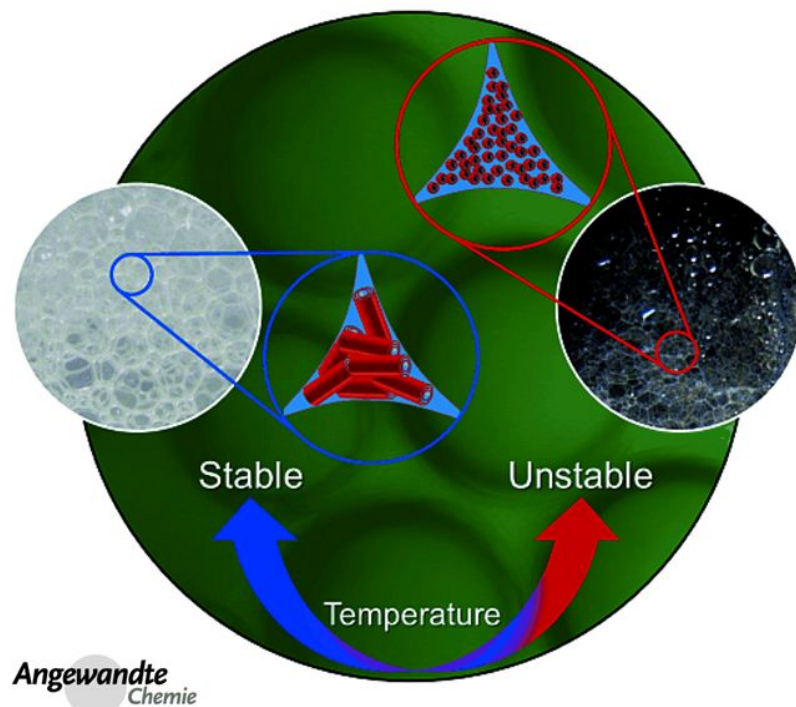
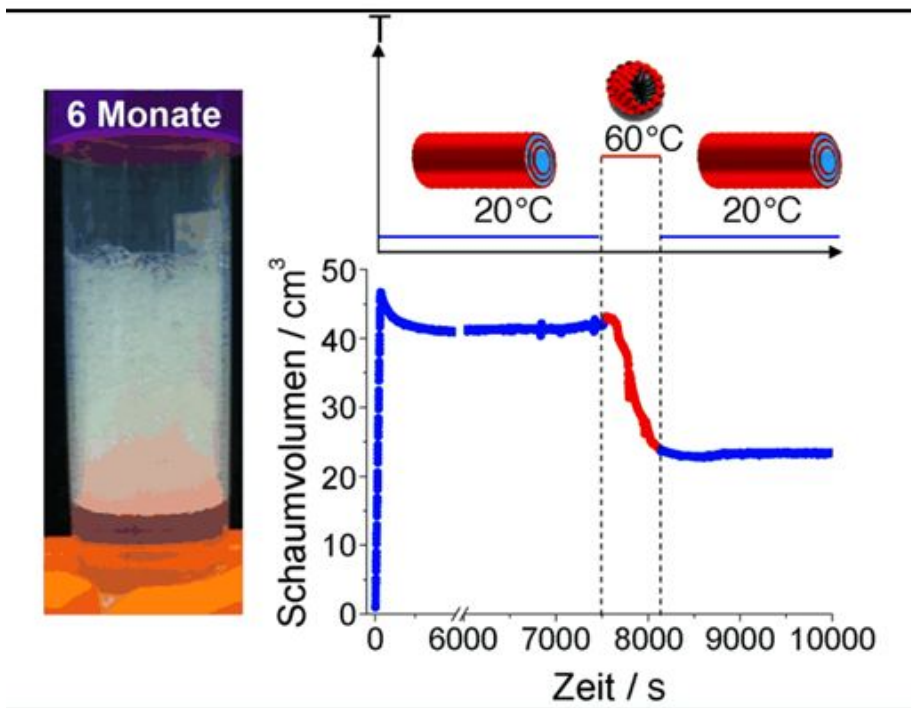
The tension can be attained with a fluorocarbon surfactant only.



Поведение пены, подверженной напряжению сдвига



«Умная» пена: терморегулируемая стабильность



У соли 12-гидроксистеариновой кислоты – стержнеобразные мицеллы, дающие структурированную сетку в каналах Плато-Гиббса. При 60 °С эти мицеллы обратимо переходят в сферическую форму («плавятся»), а пена становится быстро стекающей и неустойчивой.

Source: A.-L. Fameau, A. Saint-Jaimes, F. Cousin, et. al. Smart Foams: Switching Reversibly between Ultrastable and Unstable Foams, *Angew. Chemie* (2011) 123, No. 36, pp. 8414–8419.

Пенное фракционирование

Очистка технол. воды, стоков от ПАВ и моющих средств.

Сепарирование белков и др. поверхностно-активных молекул.

Очистка воды от тяжелых металлов (ионная флотация).

Определение площадки, занимаемой молекулой ПАВ в адсорбционном слое.

Источник рисунков: *V. Rujirawanich, et al.* 
Chem. Eng. & Proc. Process Intens. (2012) 52: 41–46.

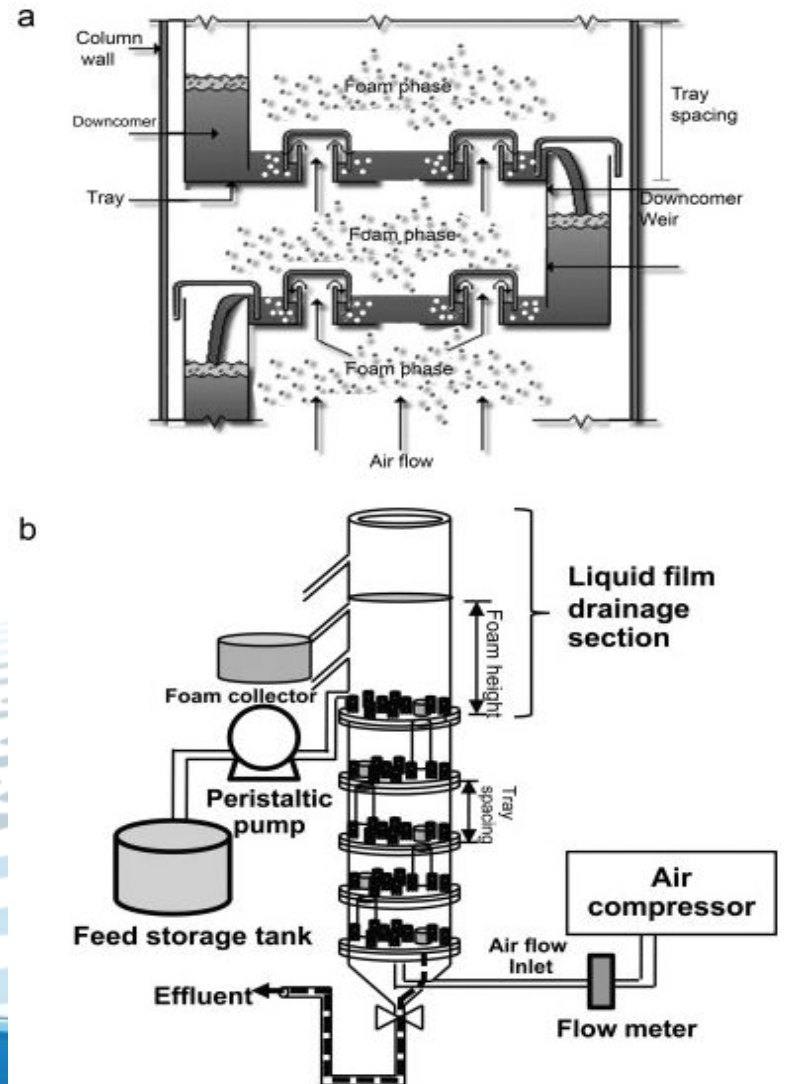
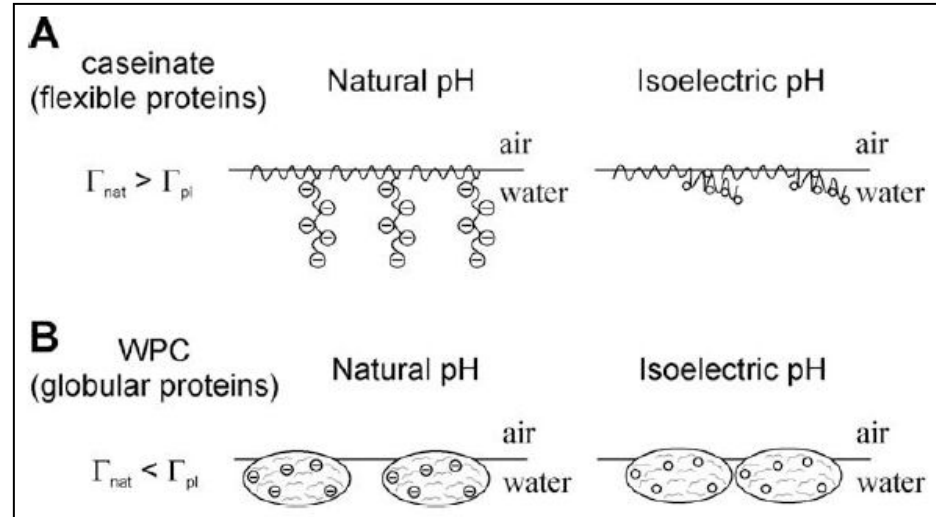
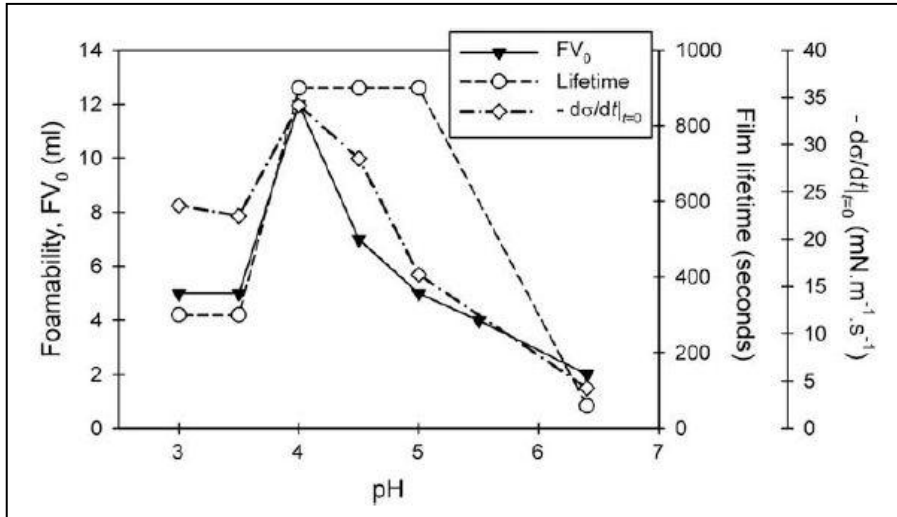


Fig. 1. Schematic of bubble caps tray (a) and a multistage foam fractionation unit (b).

Пенообразование в белковых системах:

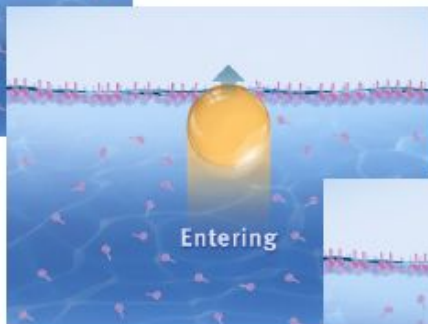
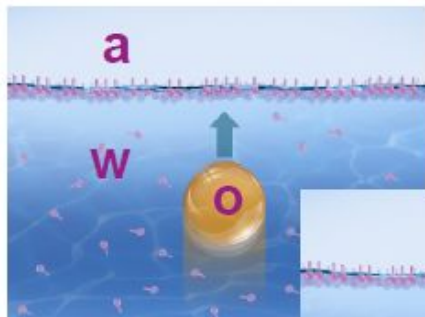
некоторые корреляции



Пенообразующая способность (FV_0 , мл), время жизни пенной пленки (с) и скорость снижения поверхностного натяжения $-d\sigma/dt$ ($\text{мН}/\text{м}\cdot\text{с}$) для 0,1 % водного раствора концентрата молочной сыворотки (WPC) в зависимости от pH. Пена максимальна при pH 4,2, т.е., коррелирует с изоэлектрической точкой глобулярных сывороточных белков, при которой адсорбционный слой (в отличие от казеина) имеет предельно плотную упаковку.

Источник: K.G. Marinova, E.S. Basheva, B. Nenova, et al. Physico-chemical factors controlling the foamability and foam stability of milk proteins. Food Hydrocolloids (2009) 23: 1864–1876.

Механизмы действия пеногасителей и антивспенивателей

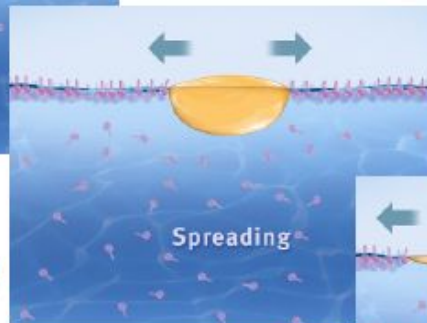


Проникание

Entering - E
 $E = \gamma_{w/a} + \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a} > 0$

Растекание

Spreading - S
 $S = \gamma_{w/a} - \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a} > 0$

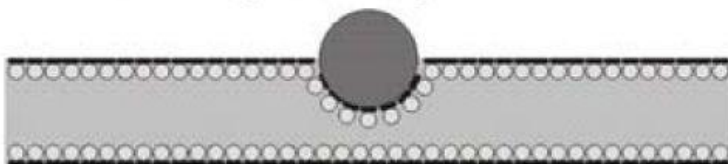


Разрушение
Destabilisation



Механизм действия силиконов как пеногасителей и антивспенивателей

Oil Droplet Entry Into Film



Droplet Bridging Across Film



Oil Droplet Stretching

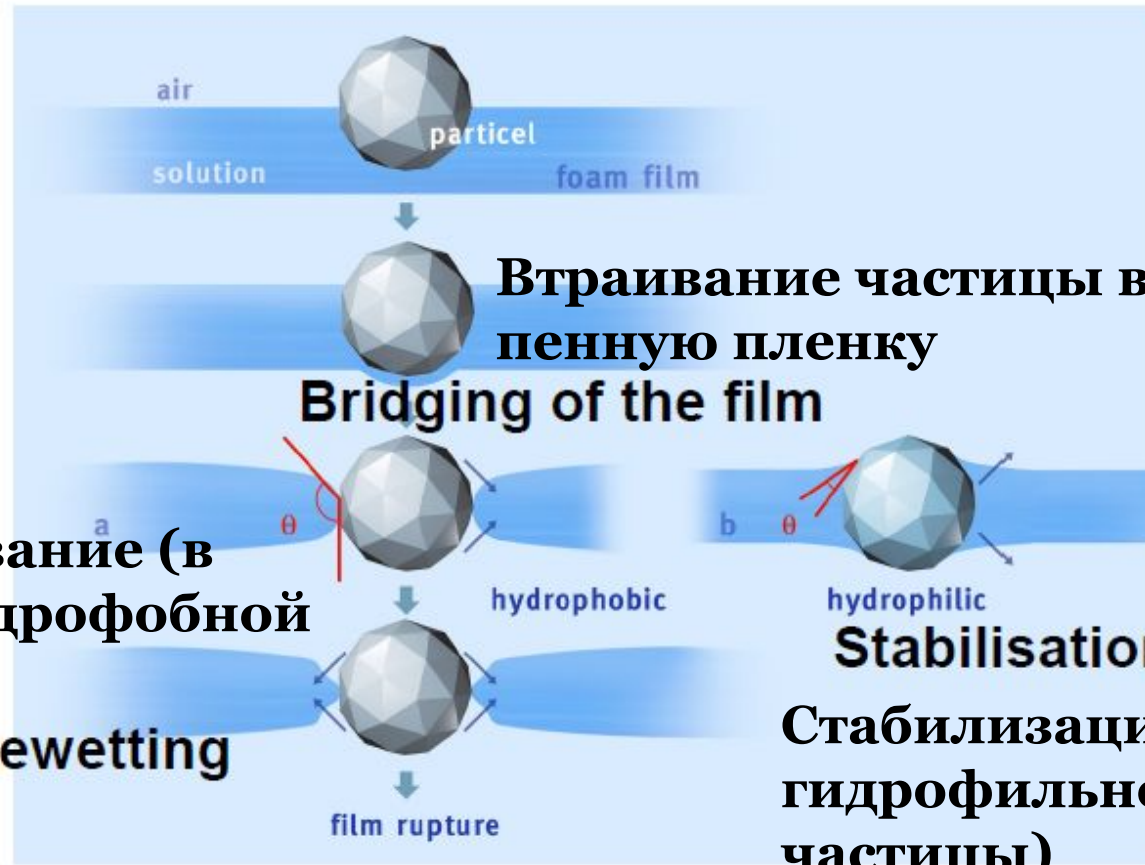


Film Rupture



- Антивспениватель должен быть не растворимым в пенообразующей среде.
- Его капли должны проникать в поверхностный слой (т.е. иметь низкое поверхностное натяжение).
- Гидрофобные тв. частицы усиливают "dewetting mechanism" и улучшают пеногасящий эффект.

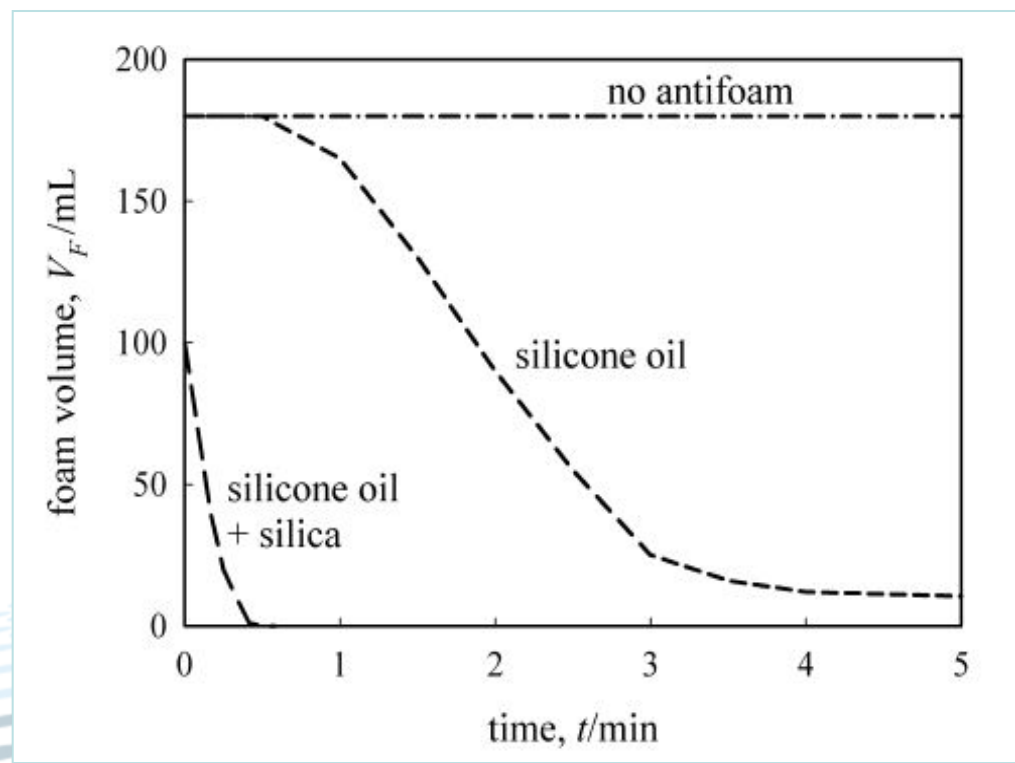
Разрушение пенных пленок гидрофобными твердыми частицами



Источник иллюстрации: Antifoams Mode of Action. Technical Service – Plastic Industries, Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, 2008, 9 pp.

Силиконы + кремнезем как антивспениватели

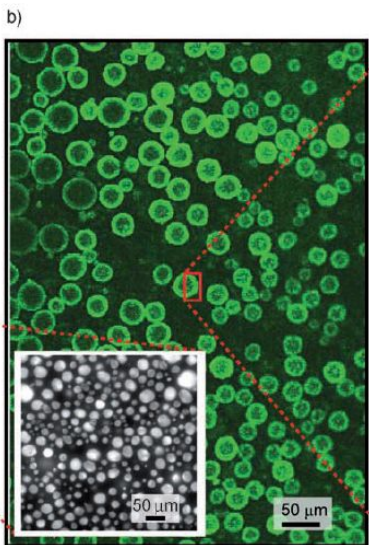
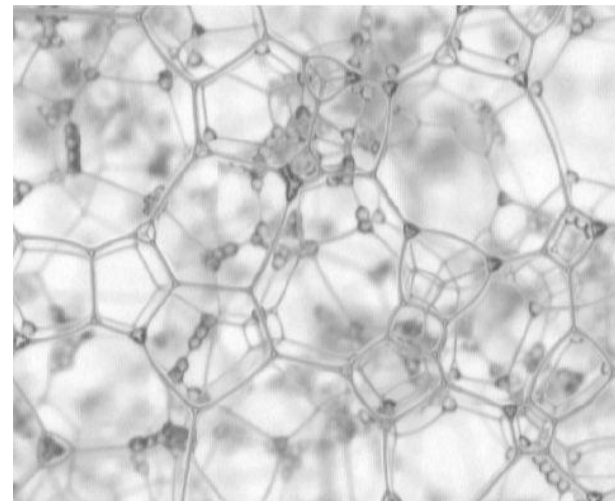
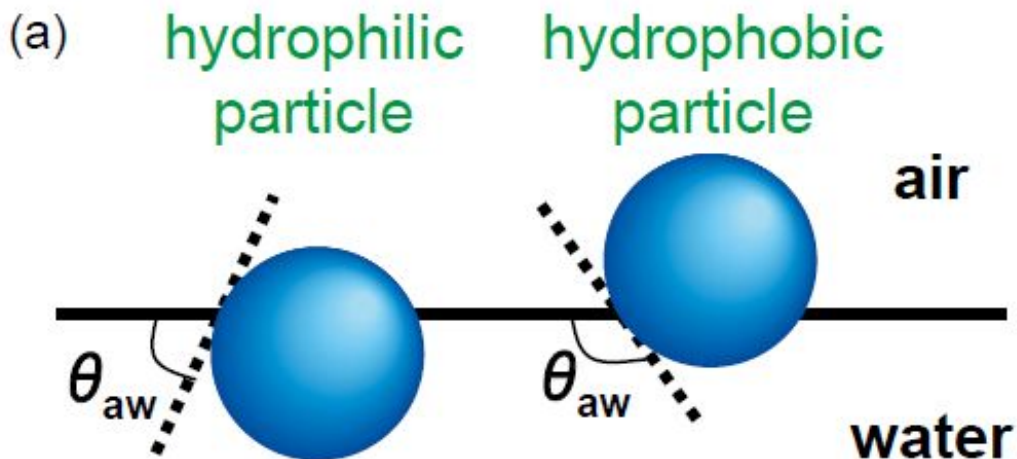
Изменение объема пены V_F во времени t . Пена получена 10-кратным встряхиванием от руки (*Bartsch test*) 10 mM раствора анионного ПАВ АОТ в отсутствие антивспенивателя и с добавкой 0.01 мас. % двух антивспенивателей – силиконового масла и силиконового масла + гидрофобизир. частицы кремнезема.



Источник: *N.D. Denkov, K.G. Marinova, in: Colloidal Particles at Liquid Interfaces (B.P. Binks and T.S. Horozov, Eds.), Cambridge University Press, Cambridge (UK), 2006, pp. 383-444.*



Стабилизация пен ограничено смачиваемыми твердыми частицами



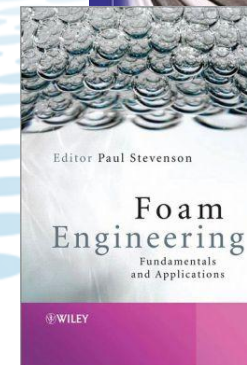
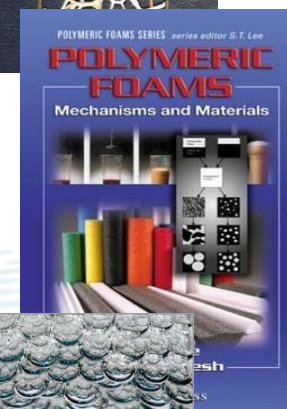
Условие закрепления частицы радиусом a на границе вода/воздух ($\theta = 90 \pm 5^\circ$). Стабилизация пенных пузырьков достигается вследствие убыли свободной энергии системы:

$$\Delta G = \gamma_{aw} \pi a^2 (1 \pm \cos \theta_{aw})^2$$



Рекомендуемая литература

- *Bikerman J.J. Foams (Appl. Phys. & Eng., Vol. 10), N.Y.: Springer-Verlag, 1973, 337 pp.*
- *Тихомиров В.К. Пены: теория и практика их получения и разрушения, М.: Химия, 1983, 284 с.*
- *Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пены и пенные пленки, М.: Химия, 1990, 432 с.*
- *Foam Engineering: Fundamentals and Applications/ Ed. by P. Stevenson. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. – 532 pp.*
- *The Science of Defoaming, Theory, Experiment and Applications (Surfactant Sci. Ser., Vol. 155)/Ed. by P.R. Garrett, New York: CRC Press, 2013, 340 pp.*
- *Foams: Theory, Measurements, Applications (Surfactant Sci. Ser., Vol. 57)/Ed. by R.K. Prud'homme, S.A. Khan, N.Y.: Marcel Dekker, 1996, 608 pp.*
- *Плетнев М.Ю., Чистяков Б.Е., Власенко И.Г. Современные пенообразующие составы: свойства, области применения и методы испытаний ("Нефтехимия и сланцепереработка": Тематич. обзор). – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 39 с.*





Московский технологический университет

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

***Пожалуйста,
задавайте вопросы***



Москва, 2016