



Коллоидная химия ПАВ

Лекция № 13

ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кандидат химических наук, доцент Буканова Е.Ф.



Пены — это дисперсии газа в жидкости или в твердой фазе.

В отличие от других дисперсных систем, состав которых определяется концентрацией дисперсной фазы, *пены характеризуются содержанием дисперсионной среды*. Так как масса и объем газовой дисперсной фазы непостоянны и быстро изменяются, то общее объемное содержание дисперсной фазы характеризуется кратностью пены β , которая показывает, во сколько раз объем пены V_{Π} превышает объем жидкости $V_{ж}$, необходимый для ее формирования

$$\beta = \frac{V_{\Pi}}{V_{ж}} = \frac{V_{Г} + V_{ж}}{V_{ж}} = 1 + \frac{V_{Г}}{V_{\Pi}}$$

где V_{Π} , $V_{Г}$, $V_{ж}$ — объем пены, газа и жидкой дисперсионной среды соответственно.

Относительная доля газа ε в пенах равна

$$\varepsilon = \frac{V_{Г}}{V_{\Pi}} = \left(\frac{V_{Г}}{V_{ж}} \right) \left(\frac{V_{ж}}{V_{\Pi}} \right) = \frac{\beta - 1}{\beta} = 1 - \frac{1}{\beta}$$



Пены называют *влажными (низкократными)*, если $\beta < 10$, для *сухих (высокократных)* пен значение β превышает 100; если $10 \leq \beta \leq 100$, то пены называют *полусухими*.

Пены являются крайне неустойчивыми дисперсными системами. Плотность жидкости в сотни и даже тысячи раз превышает плотность газа, из которого формируются пузырьки пены.

Пены относятся к грубодисперсным системам. В момент образования пузырьки пены видны невооруженным глазом, а их размеры неодинаковы, т.е. пены — типично полидисперсные системы. С увеличением кратности пены увеличивается объем газовой дисперсной фазы V_g , что соответствует уравнению (1).

Пены как дисперсные системы типа Г/Ж имеют свои особенности, которые определяются свойствами дисперсной фазы и дисперсионной среды и границей раздела фаз между ними



Изменение энергии Гиббса, характеризующее избыточную поверхностную энергию, для двухкомпонентной системы в отсутствие химического и электрического взаимодействий ($dn_i = 0$, $dq_i = 0$), в случае изобарно-изотермического процесса ($dp = 0$, $dT = 0$) составляет

$$dG = \sigma_{ЖГ} ds \quad \Delta G = \sigma_{ЖГ} \Delta s \quad (2)$$

где $\sigma_{ЖГ}$ — поверхностное натяжение на границе раздела Ж—Г;
 Δs - изменение поверхности раздела фаз после пенообразования.

Для самопроизвольного процесса

$$dG < 0 \quad (2, a)$$

Межфазовое поверхностное натяжение пен, т.е. $\sigma_{ЖГ}$ определяется свойствами жидкости и газовой среды. Если эти свойства не изменяются, то и $\sigma_{ЖГ}$ будет величиной постоянной. Поэтому самопроизвольное снижение свободной поверхностной энергии в соответствии с условием (2) и (2, а) происходит, когда

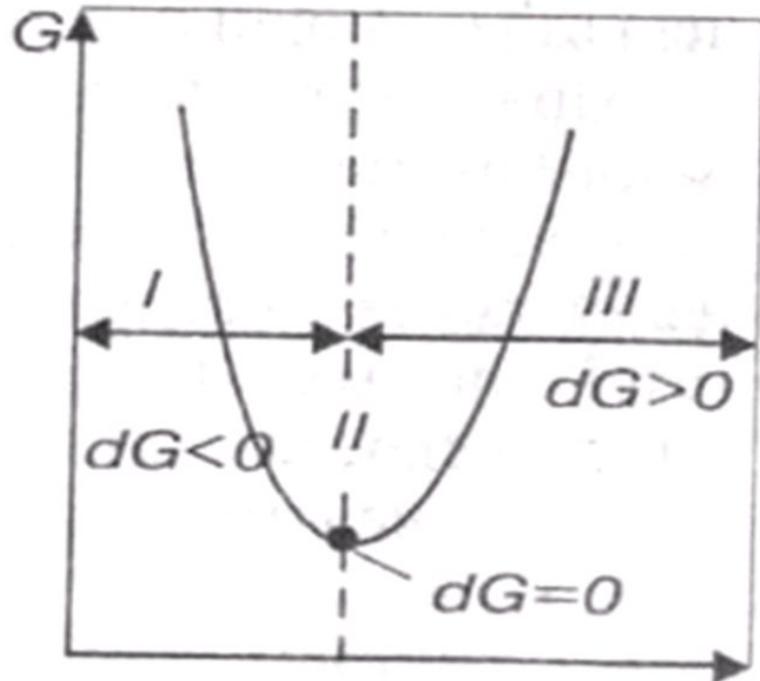
$$ds < 0; \quad (3)$$

В самопроизвольных процессах (см. рис. 1), когда $dG < 0$, $\sigma_{ЖГ} = \text{const}$, уменьшение энергии Гиббса сопровождается только снижением величины (Δs), что приводит к разрушению пен.



Рис. 1. Изменение энергии Гиббса для самопроизвольного (I), равновесного (II) и несамопроизвольного (III) процессов (стрелкой на оси абсцисс показан ход процесса).

Условие (3) означает самопроизвольное сокращение поверхности раздела фаз. У твердых тел условие (3) не соблюдается и сохраняется форма частиц и рельеф поверхности. В отношении жидких частиц условие (3) проявляется в образовании сферических капель, что имеет место для эмульсий. **Для пен, обладающих эластичной поверхностью, уменьшение границы раздела**



Рассмотрим в качестве примера некоторые параметры, характеризующие пены на основе фторуглеродных ПАВ (общая формула $R_F\text{COOH}$, где R_F - радикал, содержащий атом фтора).

Кратность таких пен равна 3—4; время жизни 180 - 280 с; межфазовое поверхностное натяжение 17,7—21,3 мДж/м²; поверхностная активность 5,0—7,1 мДжм/моль; предельная адсорбция $2,39—3,35 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Термодинамический подход, однако, не позволяет рассмотреть особенности **структуры пен**, которая определяется формой пузырьков, их размерами и упаковкой. Пузырьки дисперсной фазы пен могут иметь **сферическую и многогранную (полиэдрическую) форму** (рис. 2). Кроме того, различают еще и **ячеистую структуру** пен, которая образуется при переходе сферической формы пузырьков в полиэдрическую. Подобный переход имеет место, когда кратность пен колеблется в пределах 10—20.

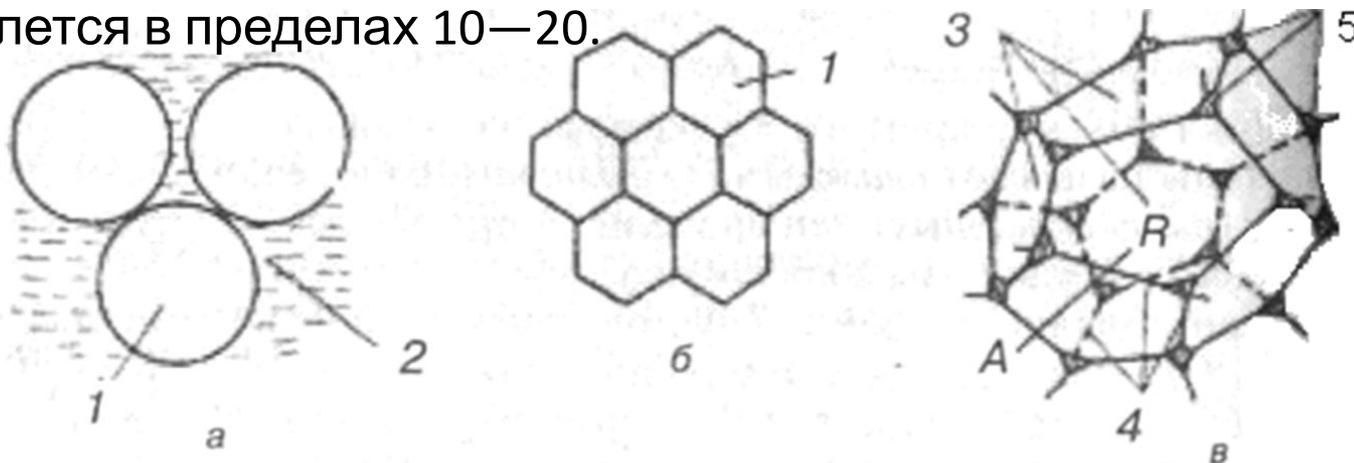
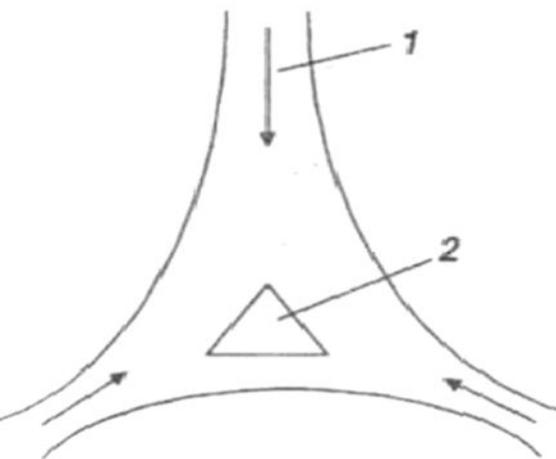


Рис. 2. Структура пен в виде пузырьков (а), полиэдрического монослоя (б) и объемных многогранников (в):

1 — пузырьки газа; 2 — жидкость; 3, 4, 5 — пленки (слой жидкости), каналы и узлы

В пене происходит контакт пузырьков, разделенных между собой слоем жидкости. При осуществлении контакта четырех пузырьков одного размера возникает неустойчивое равновесие, которое нарушается и переходит в устойчивое равновесие трех пузырьков. Монослой полиэдрической пены будет иметь регулярную структуру с гексагональной упаковкой.

Пленки жидкости, находящиеся между пузырьками, образуют так называемые *треугольники Плато* (рис. 3). В каждом ребре многогранника сходятся три жидкие пленки, которые являются стенками пузырьков. Эти пленки образуют между собой углы, близкие к 120° . Сечение пленки жидкости пены по линии AA (см. рис. 2, в) показано на рис. 3.



В местах стыков пленок (ребер многогранников) образуются утолщения, которые названы каналами. Каналы формируют в поперечном сечении треугольники. Четыре канала сходятся в одной точке, образуя узлы (см. рис. 3, в). Каналы и узлы пронизывают всю структуру. Под действием гравитации жидкость собирается в каналы и по узлам стекает в нижнюю часть пены. Если для систем Т/Ж и Ж/Ж гравитация способствует седиментации частиц дисперсной фазы, то **для пен, т.е. систем Г/Ж, гравитация обуславливает сток жидкости, составляющую дисперсионную среду; размер и число пузырьков уменьшается — пена гасится.**

Рис. 3. Треугольник Плато:
1 — пленки жидкости;
2 — канал



Пены обладают рядом коллоидно-химических и физико-химических свойств.

- ❖ Для них характерны электроосмос и потенциал течения.
- ❖ Пены способны поглощать и рассеивать свет.
- ❖ В слое жидкости, разделяющем пузырьки пены, возникает расклинивающее давление, а внутри пузырьков — капиллярное давление.
- ❖ Кроме того, пены могут обладать определенной электропроводностью.
- ❖ Для применения пен большое значение приобретает их вязкость.

Получение и применение

пен

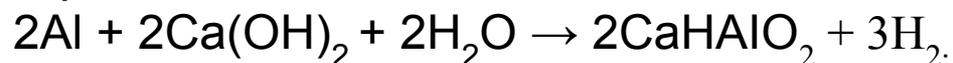
Как и в отношении других дисперсных систем, способы получения пен могут быть дисперсионными и конденсационными (рис. 5).

Диспергирование осуществляется встряхиванием, интенсивным перемешиванием, прохождением струи газа (воздуха) через жидкость, а также при контакте движущейся жидкости с преградой. Газированная вода — это типичный пример получения пены (при достаточной концентрации газа) диспергированием в результате введения диоксида углерода в воду.



Рис. 4. Схема получения дисперсных систем:
 а — конденсация и укрупнение частиц;
 б — диспергирование и дробление крупных частиц;
 1,3 — исходные вещества; 2 — частица

При конденсационном методе происходит выделение газовой фазы при кипении или пересыщении; примером последнего может служить получение пенобетона в результате протекания реакции





Методы исследования

Неустойчивые пены, как правило, характеризуют методом Бикермана. Газ пропускается через жидкость в колонке с фильтром из плавленого стекла; далее измеряют высоту пены или ее объем в тот момент, когда пена достигнет стационарного состояния (рис.5,а). Опыт повторяют при различных скоростях подачи газа.

Объем стационарной пены прямо пропорционален скорости подачи газа (рис.5, б).

Наклон зависимости объема стационарной пены от объемной скорости подачи газа характеризует среднее время жизни (мин) пенного пузырька или пенной пленки. Важно, чтобы внизу ячейки в течение всего эксперимента имелся избыток жидкости, поскольку в противном случае объем пены будет лимитироваться количеством доступного раствора.

Стабильные пены характеризуются пенообразующей способностью и устойчивостью.

Мерой пенообразующей способности является объем пены сразу после ее образования, а мерой устойчивости — время жизни образовавшейся пены. Растворы многих белков обладают очень низкой пенообразующей способностью, но образуют высокоустойчивые пены, в то время как растворы некоторых ПАВ обнаруживают высокую пенообразующую способность, но плохую устойчивость пен.

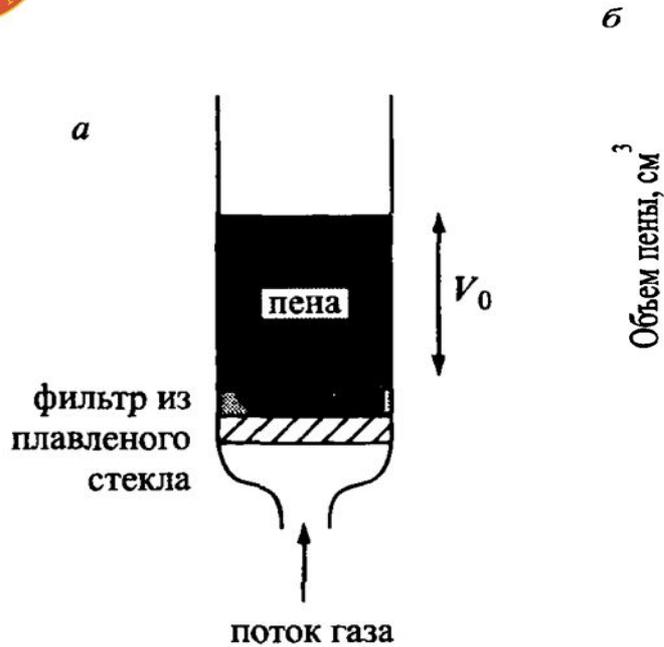


Рис. 5. Пенообразование по методу Бикермана: газ непрерывно пропускается через жидкость, находящуюся в колонке (а); зависимость объема пены (см³) от скорости подачи газа (см³/мин) (б). Примеры приведены для двух типов сырой нефти

Объем пены, образовавшейся после встряхивания жидкости в пробирке, можно использовать для характеристики пенообразующей способности стабильных пен.

Главные недостатки этого метода заключаются в зависимости от квалификации оператора, вязкости и объема жидкости, а также от размера и формы сосуда, использованного в опыте.

Стандартным методом является метод Росса - Майлса (стандартизован ASTM, ГОСТ 22567.1–77 "Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности" (ЗАО «НИЦБЫТХИМ»))

Метод позволяет с хорошей воспроизводимостью одновременно оценивать пенообразующую способность и устойчивость пены. Раствор пенообразователя помещают в пеногенератор, объем мгновенно образующейся пены характеризует пенообразующую способность.

Затем измеряют объем пены через 5 или 10 мин, получая таким образом характеристику устойчивости пены. Соответствующая установка показана на рис. 6.

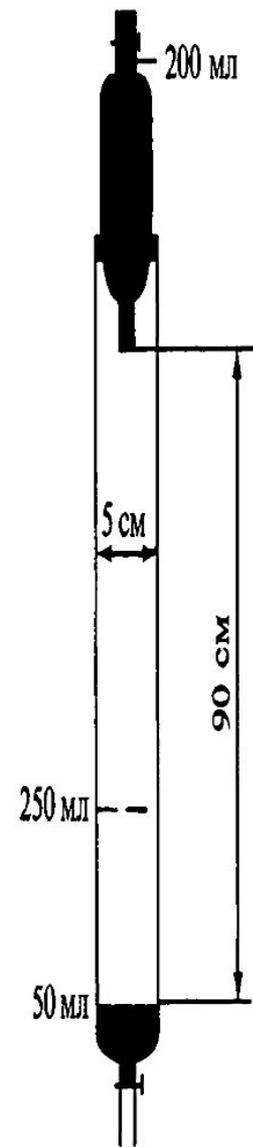
Пенообразующая способность (H_0 и H_5) в миллиметрах вычисляют по формулам: $H_0 = H_{0изм} K$, где $H_{0изм}$ – начальная высота столба пены, измеренная данным прибором, мм. K – поправочный коэффициент;

$H_5 = H_{5изм} K$, где $H_{5изм}$ – высота столба пены, по истечении 5 мин, измеренная данным прибором, мм. K – поправочный коэффициент;

Устойчивость пены (Y) вычисляют по формуле: $Y = H_5 / H_0$

где H_5 и H_0 – скорректированные высоты столба пены (начальная высота и по истечении 5 мин), мм.

Рис. 6. Ячейка для проведения теста Росса-Майлса (стандарт ASTM D 1173-63): 100 мл жидкости помещают в колонку, пропускают газ и измеряют высоту мгновенно образующейся пены, затем измерение повторяют через 5 или 10 мин



Два условия

Пены всегда образуются в растворах поверхностно-активных веществ, а в чистых жидкостях никогда не вспениваются.

Для пенообразования необходимо соблюдение двух условий.

Первое условие — один из растворенных компонентов должен быть поверхностно-активным. Доказательством поверхностной активности

компонента является понижение поверхностного натяжения раствора.

Поверхностное натяжение большинства органических веществ ниже, чем у воды; поэтому закономерно, что водные растворы с добавками органических компонентов относительно легко образуют пены.

Второе условие заключается в том, что пенные пленки должны обладать поверхностной упругостью, т. е. при растяжении пенной пленки должна возникать сила, стремящаяся вернуть пенную пленку в исходное состояние (рис. 7). Поверхностная упругость E определяется как увеличение свободной поверхностной энергии, или поверхностного натяжения γ , при увеличении площади A пленки:

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

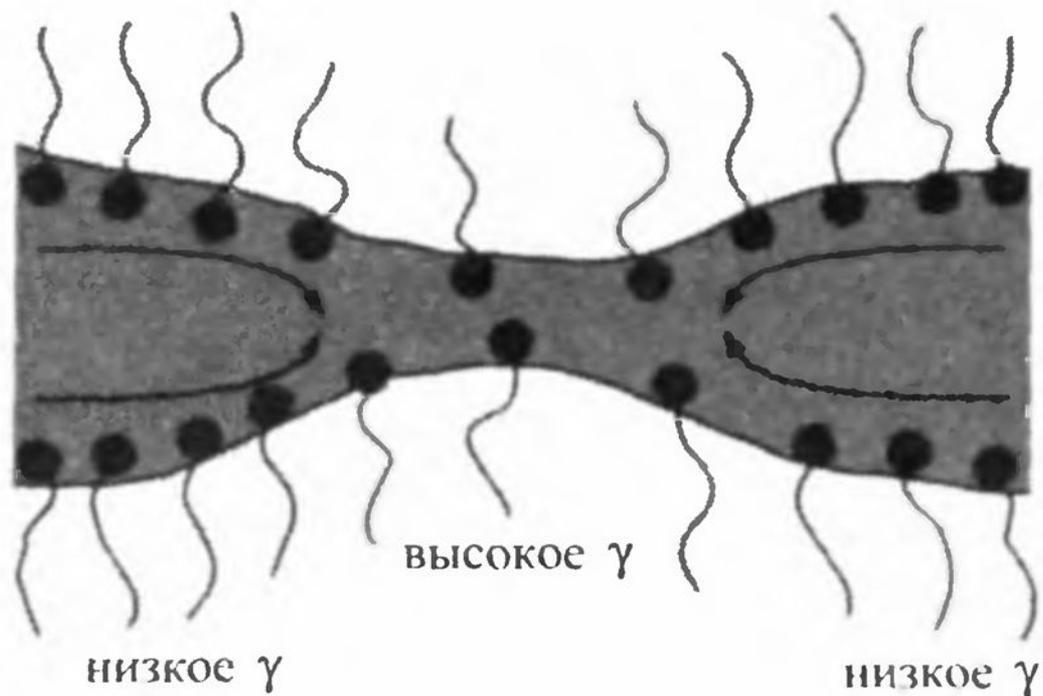


Рис. 7. При растяжении пенной пленки вследствие механических вибраций или термической неустойчивости **поверхностная концентрация ПАВ в месте растяжения внезапно понижается, вызывая тем самым увеличение поверхностного натяжения и восстанавливающую силу**



Поверхностная упругость должна проявляться в течение всего времени растяжения и восстановления пленки.

При пенообразовании диффузия поверхностно-активного компонента из объема раствора к вновь образующейся поверхности должна происходить довольно медленно.

В противном случае адсорбция ПАВ на поверхности приведет к уменьшению поверхностного натяжения, поэтому временное растяжение пенной пленки может стать постоянным, и в результате пленка теряет упругость и стабильность.

Чтобы пенная пленка обладала упругостью, пенообразователь (ПАВ) не должен диффундировать из пленки к вновь возникающей поверхности, раньше чем пленка вернется в исходное состояние.

Поверхностно-активные вещества с большими значениями ККМ, обеспечивающие высокие концентрации в растворе молекулярно растворенного ПАВ, не образуют устойчивых пен, так как при этом диффузия ПАВ из пленки к вновь возникающим поверхностям приводит к адсорбции на них ПАВ до релаксации пленки.

Плохими пенообразователями являются и немицеллообразующие вещества. Например, водные растворы этанола не вспениваются, несмотря на то что этанол снижает поверхностное натяжение воды.

Четыре силы, действующие на пену

Прежде всего очевидно, что на пену действует сила гравитации. Она вызывает дренаж жидкости между газовыми пузырьками (табл. 1). Дренаж можно замедлить, либо повысив вязкость раствора, либо введя твердые частицы или капли эмульсии. Частицы захватываются каналами и замедляют дренаж из-за локального повышения вязкости (рис.4).

Таблица 20.1. Основные силы, действующие в пенах

Природа силы	Влияние на пену
Гравитация	Дренаж жидкости из пены
Разница давлений в пленках и каналах	Вытекание жидкости в каналы
Разница давлений газа в пузырьках различного размера	Диффузия газа из маленьких пузырьков в большие
Перекрывание двойных электрических слоев	Увеличение устойчивости пены

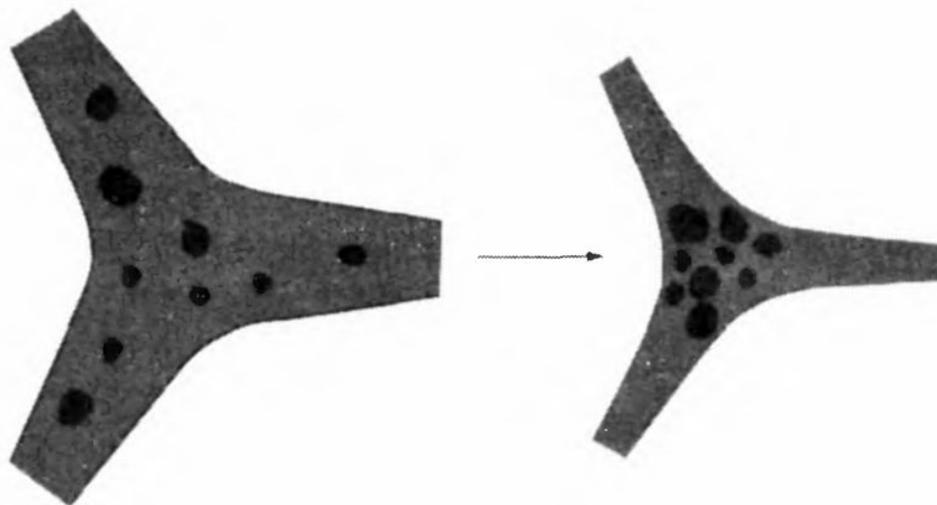


Рис. 8. Капли эмульсии или суспендированные частицы локализуются в каналах и замедляют дренаж жидкости в пенах

В устойчивых высокократных пенах, в которых образуются тонкие пленки, дренаж под действием сил гравитации постепенно уступает место дренажу под действием капиллярных сил.

Капиллярные силы появляются из-за того, что гидростатическое давление в канале ниже давления в пленке. Пониженное давление вызвано отрицательной кривизной поверхности жидкости в каналах. Разница давления приводит к вытеканию жидкости из пленки в каналы, что может приводить к неустойчивости пленки.



Третья сила, действующая на пены, менее очевидна. Она возникает потому, что **давление газа внутри пузырька обратно пропорционально его размеру. Вследствие этого в маленьких пузырьках давление больше, чем в больших; поэтому происходит транспорт газа через жидкость от маленьких пузырьков к большим.** Таким образом, существует возможность разрушения пены вообще без разрыва пленок.

Перенос газа через дисперсионную среду пропорционален растворимости газа в жидкости, поэтому устойчивость пены из пузырьков аргона выше устойчивости пены из пузырьков углекислого газа при условии, что пены получают из раствора одного и того ПАВ и при соблюдении прочих одинаковых условия (растворимость углекислого газа в воде больше растворимости аргона).



Четвертая сила, действующая на пены, проявляется в очень стабильных пенах, в которых образуются очень тонкие пленки. В них происходит **перекрывание двойных электрических слоев, создающихся адсорбционными слоями ПАВ на границе жидкость-воздух. В результате перекрывания ДЭС возникает отталкивание, препятствующее дальнейшему утончению пленки.** Это отталкивание проявляется в зависимости от ионной силы системы на расстояниях от 10 до 100 нм. Недавно было установлено, что даже неионные ПАВ сообщают поверхности небольшой отрицательный заряд, происхождение которого до сих пор остается дискуссионным. Добавление соли сжимает двойной электрический слой, что приводит к потере устойчивости пен. В то же время, как будет показано ниже, введение соли увеличивает критический параметр упаковки (КПУ) ионного ПАВ и, следовательно, влияет на поверхностную активность. В большинстве случаев это способствует пенообразованию. Таким образом, при добавлении солей проявляются два противоположных эффекта; публикации по этому вопросу весьма противоречивы.

Наконец, фактором, имеющим очевидное влияние на время жизни пен, является **вязкость жидкости**.

Естественно, что очень вязкие пены обладают повышенной устойчивостью, например пены для матрацев, взбитые сливки или крем для бритья. Во многих случаях, когда поверхностные слои на границе вода-воздух имеют большую вязкость, совсем не нужно, чтобы большой вязкостью обладала дисперсионная среда. Это наблюдается в том случае, когда в системе образуются **ламелярные жидкокристаллические фазы**. Они концентрируются на поверхности вода-воздух, локально повышая вязкость и, следовательно, устойчивость пен.



Седиментационная и агрегативная устойчивость пен.

Понятие седиментационной устойчивости имеет смысл только для шаровых пен. При превращении ее в связную, полиэдрическую это понятие не используется.

Агрегативная устойчивость пен характеризуется скоростью укрупнения частиц дисперсной фазы за счет коалесценции и изотермической перегонки.

Стабилизации пен достигают с помощью ПАВ.

При использовании ионогенных ПАВ, являющихся слабыми пенообразователями, устойчивость пен определяется электростатическим фактором.



При стабилизации пен высокомолекулярными веществами образуются высоковязкие и обладающие механической прочностью адсорбционные слои, сильно замедляющие утончение и разрыв пленки. В этом случае основным фактором устойчивости пен является структурно-механический барьер.

Для пен характерен специфический фактор устойчивости, названный **эффектом Гиббса-Марангони**. Согласно Гиббсу при быстром растяжении пленки происходит обеднение растянутого участка молекулами ПАВ, и, следовательно, увеличение σ . В результате растянутый участок стремится сжаться. В динамических условиях при быстром растяжении или сжатии пленки равновесие между поверхностным слоем и объемной фазой успевает установиться не всей толщине пленки, а лишь на некоторую глубину, градиент концентрации ПАВ оказывается более крутым, что приводит к повышению упругости пленки. Это повышение упругости в динамических условиях получило название Марангони.



Отношение $\frac{A_{mic}}{a}$ является геометрической характеристикой молекулы ПАВ; этот параметр чрезвычайно по площади поперечного сечения a , приходящегося на цепь, уменьшается по радиусу к центру; только одна цепь может быть полностью вытянутой, в то время как остальные находятся в более или менее свернутом состоянии. Число агрегаций N может быть выражено как отношение объема ядра мицеллы V_{mic} к объему одной цепи v :

Где R_{mic} – радиус мицеллы. Число агрегаций можно выразить и другим способом – как отношение мицеллярной площади A_{mic} к площади поперечного сечения a одной молекулы ПАВ:

этПриравнявая и выражения $\frac{A_{mic}}{a}$ площадь поперечного сечения a , приходящегося на цепь, уменьшается цел.



Использование концепции критического параметра упаковки

Пенообразующая способность тесно связана с критическим параметром упаковки (КПУ) поверхностно-активного вещества. При увеличении КПУ поверхностно-активное вещество формирует на поверхности вода - воздух плотно заполненные адсорбционные слои с высокой когезией. Это обеспечивает **хорошую когезию** и в жидких пленках, приводя к повышению поверхностной упругости и вязкости, что определяет высокую пенообразующую способность и стабильность пены.

Согласно этому механизму, **пенообразующая способность должна непрерывно увеличиваться с ростом КПУ.**

Однако пенообразующая способность зависит не только от когезии монослоев ПАВ.

Другим, не менее важным фактором является **вероятность самопроизвольного образования и роста «дырок» в пенной пленке.** Термические и механические флуктуации в пенной пленке приводят к образованию неустойчивых дырок молекулярного размера. Образование дырок происходит легче в системах, содержащих ПАВ с большими значениями КПУ, потому что дырки имеют большую кривизну, и энергия образования дырки для систем ПАВ с низкими значениями КПУ гораздо больше, чем для систем ПАВ с высокими значениями КПУ (рис. 5).

Согласно этим представлениям, **пенообразующая способность и устойчивость пен должны уменьшаться при увеличении КПУ.**

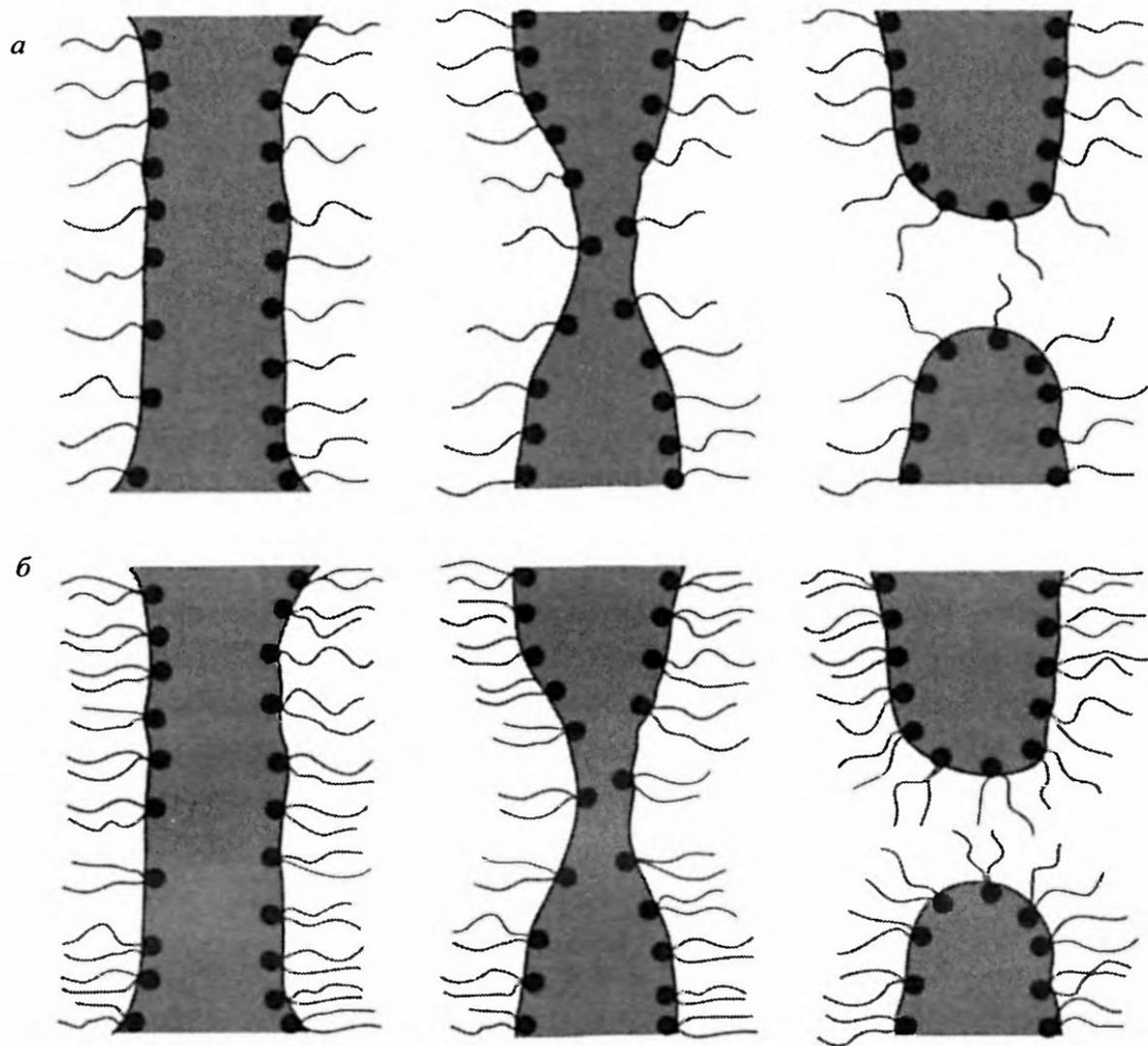


Рис. 9. а — Самопроизвольное образование дырок в пенной пленке вследствие термических или механических флуктуаций, б — ПАВ с большими значениями КПУ способствуют образованию дырок



Увеличение КПУ системы ПАВ оказывает на пену двойное действие: когезия в пленке увеличивается, что повышает пенообразующую способность, вероятность образования дырки увеличивается, (что понижает пенообразующую способность). Поэтому можно ожидать, что пенообразующая способность проходит через максимум по мере изменения КПУ, что схематически показано на рис. 10.

В точке максимума оба фактора уравнивают друг друга.

При более высоких значениях КПУ преобладает вероятность образования дырок, а при низких — нарушается когезия монослоев ПАВ в пленке. Это общая закономерность проиллюстрирована ниже на нескольких примерах. Значение КПУ неионных ПАВ легко варьировать изменением длины полиоксиэтиленовой цепи.

Рис. 11 отражает пенообразующую способность водных растворов этоксилированных нонилфенолов NP-E_n. Отчетливый максимум наблюдается при содержании полиоксиэтиленовых групп в составе поверхностно-активного компонента 75-85 мас. %, что соответствует NP-E20. При использовании NP-E_n, с небольшим числом оксиэтиленовых групп доминирует образование дырок в пенных пленках; а для NP-E_n, с числом оксиэтиленовых групп больше 20 уменьшение пенообразующей способности связано с отсутствием хорошей когезии между монослоями ПАВ, формирующими пленку.

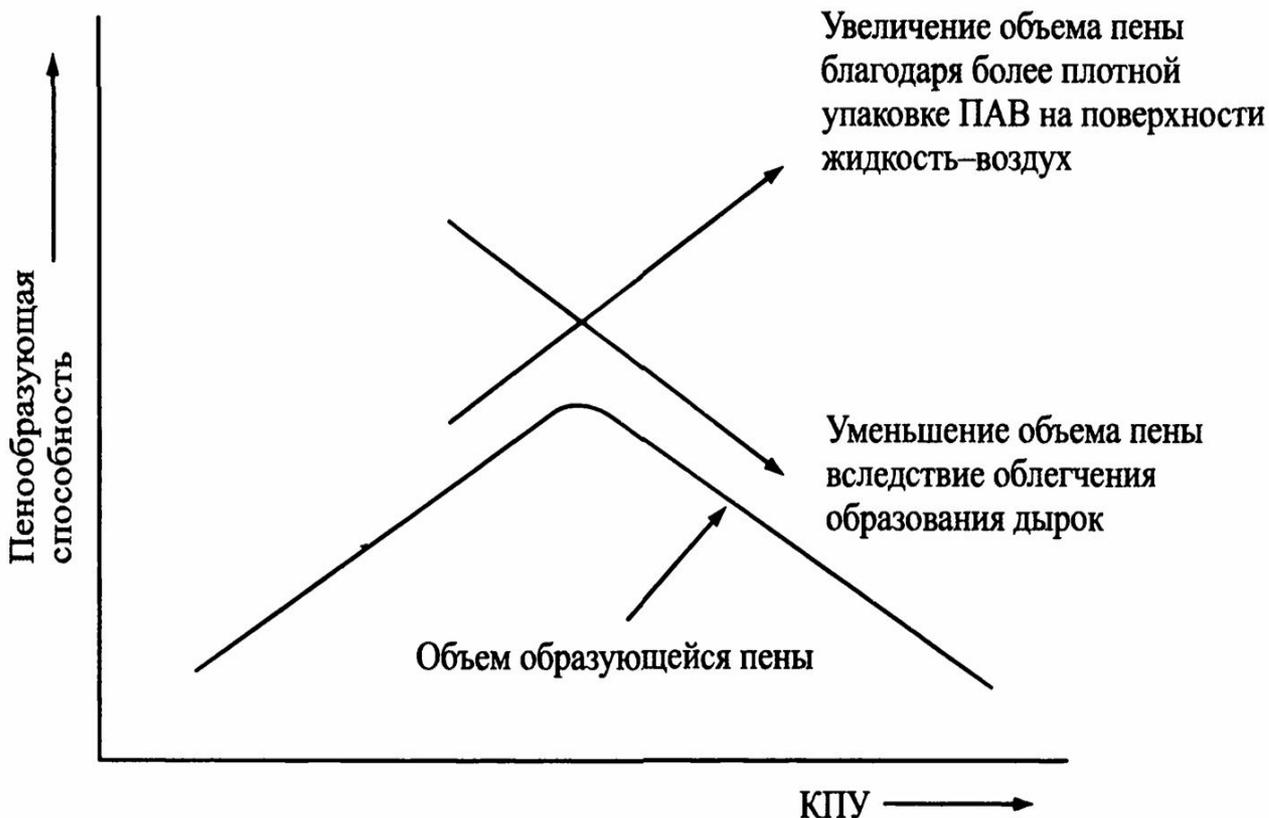


Рис. 10. По мере изменения КПУ в пене проявляются два противоположно действующих эффекта, вследствие чего при некотором значении КПУ пенообразующая способность имеет максимум



Значения КПУ НПАВ можно варьировать путем изменения температуры. При низких температурах полиоксиэтиленовые цепи принимают развернутую конформацию, что приводит к увеличению размера полярной «головки» ПАВ и, следовательно, к уменьшению КПУ. При повышенных температурах полиоксиэтиленовые цепи принимают более компактную форму, что приводит к увеличению значений КПУ. **Максимальная пенообразующая способность достигается, согласно предложенному механизму, при температурах ниже точки помутнения.** **Величину КПУ ионных ПАВ можно варьировать изменением длины углеводородных цепей.**

Объем пены, полученной из водных растворов алкилсульфатов при 60 °С, зависит от числа атомов углерода в алкильной цепи. Максимальный объем пены получается в случае алкил сульфата, содержащего в алкильной цепи 16 атомов углерода. Для ПАВ с более короткими алкильными цепями уменьшение пенообразующей способности преимущественно определяется нарушением когезии между монослоями ПАВ. Тогда как в случае ПАВ с более длинными алкильными цепями разрушение пены происходит по механизму образования дырок. Опыты проводились при температуре 60 °С, чтобы все системы находились заведомо выше точки Крафта.

Значение КПУ неионных ПАВ легко варьировать изменением длины полиоксиэтиленовой цепи. Рис. 11 отражает пенообразующую способность водных растворов этоксилированных нонилфенолов NP-E_n. Отчетливый максимум наблюдается при содержании полиоксиэтиленовых групп в составе поверхностно-активного компонента 75-85 мас. %, что соответствует NP-E20-

При использовании NP-E_n с небольшим числом оксиэтиленовых групп доминирует образование дырок в пенных пленках; а для NP-E_n с числом оксиэтиленовых групп больше 20 уменьшение пенообразующей способности связано с отсутствием хорошей когезии между монослоями ПАВ, формирующими пленку.

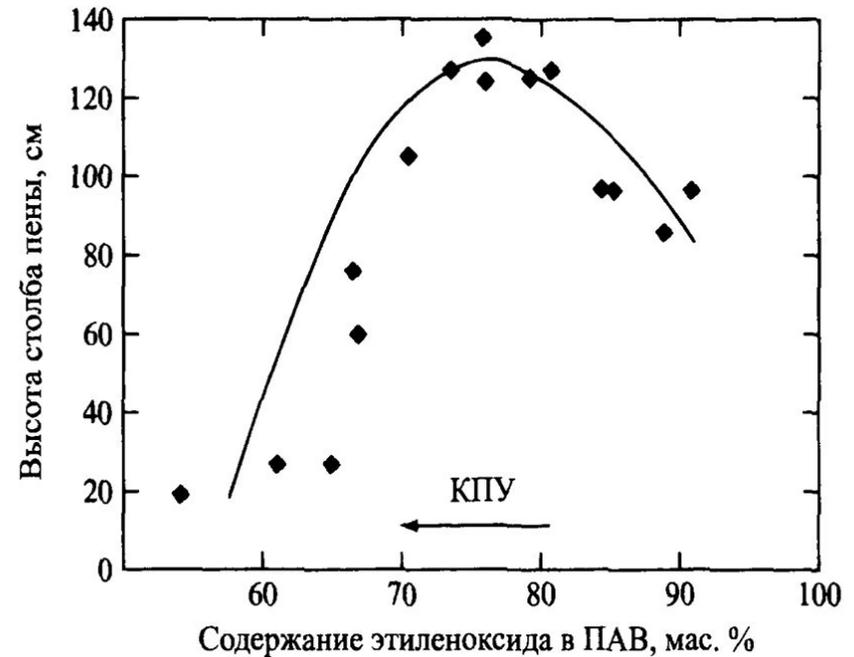


Рис. 11. Зависимость высоты столба пены (см) от содержания (мас.%) оксиэтиленовых цепей в молекуле ПАВ. Этоксилированные алкил фенолы обладают максимальной пенообразующей способностью при 75%-ном содержании (по массе) в молекуле ПАВ оксиэтиленовых групп. Данные получены методом Росса-Майлса.

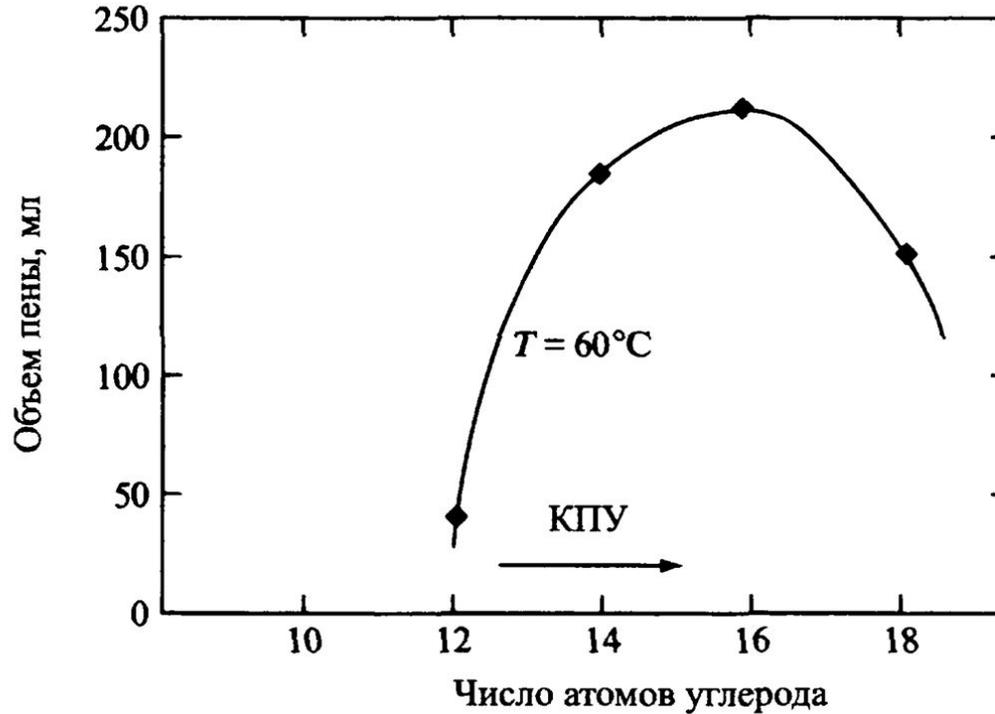


Рис. 12. Зависимость объема пены (мл) от числа атомов углерода в алкильной цепи алкилсульфатов при 60°C . Объем пены максимален для гексадецилсульфата.



Значения КПУ систем, содержащих анионные ПАВ, чувствительны также к добавкам неионных длинноцепочечных дифильных веществ - жирных кислот и спиртов. Эти вещества увеличивают значение КПУ системы в целом, что приводит к увеличению пенообразующей способности по сравнению с исходной системой с небольшими значениями КПУ.

При удлинении алкильной цепи значение КПУ увеличивается, и для баланса двух указанных сил требуются ПАВ с большим зарядом (т. е. более высокие рН).

Пенообразование контролируется параметром КПУ системы, так что максимальная пенообразующая способность достигается при промежуточных значениях КПУ. Однако такой подход содержит некоторые «ловушки», что было обнаружено, например, при изучении влияния на пены солей. В системах, содержащих ионные ПАВ, добавки солей приводят к увеличению КПУ. И для систем с низкими значениями КПУ пенообразование при введении солей должно увеличиваться. Но это происходит не всегда, поскольку при увеличении концентрации соли понижается отталкивание двойных электрических слоев между двумя поверхностями жидкость-газ в пленках, что приводит к уменьшению и пенообразующей способности, и устойчивости пен.

Пенообразование при стабилизации

водными растворами мыл зависит от pH. При высоких значениях pH жирные кислоты диссоциированы. При этом образуются мыла с низкими значениями КПУ, что сопровождается снижением пенообразующей способности из-за нарушения когезии монослоев ПАВ в пенных пленках.

При низких pH, когда ПАВ представлено в основном недиссоциированными жирными кислотами, пенообразующая способность также невелика. Но в этом случае повышается вероятность возникновения дырок из-за больших значений КПУ. Максимальная пенообразующая способность сдвигается в сторону больших значений pH для длинных алкильных цепей.

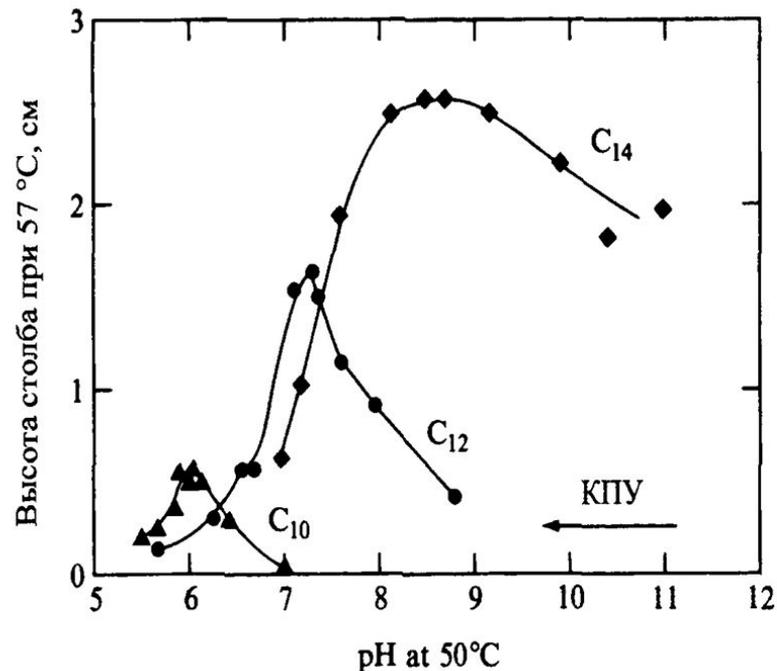


Рис. 13. Зависимость высоты столба пены (см) от pH растворов жирных кислот при 50 °C. Пенообразующая способность имеет максимум при промежуточных значениях pH.

Стабилизация пен частицами и белками

Твердые частицы и поверхностно-активные высокомолекулярные вещества, например белки, составляют (помимо ПАВ) две другие группы стабилизаторов пен в водных растворах. **Известны два различных механизма стабилизации пен твердыми частицами.**

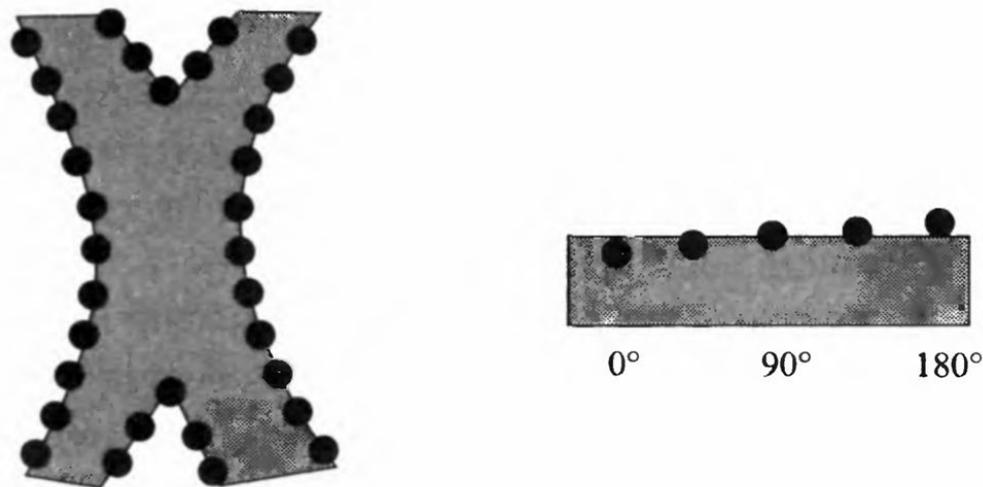
Об одном из них уже упоминалось выше при обсуждении дренажа пен.

Диспергированные частицы захватываются каналами, при этом скорость дренажа понижается. Этот механизм осуществим, когда частицы не обладают сродством к поверхности жидкость-воздух и полностью диспергированы в дисперсионной среде.

По второму механизму **частицы действуют как поверхностно-активные компоненты.** Для гидрофильных частиц это достигается модифицированием путем адсорбции или химического «пришивания» к поверхности частиц гидрофобных фрагментов.

Слишком высокая гидрофобность частиц приведет к их осаждению. Если получить частично гидрофобизированные частицы, они будут вести себя как поверхностно-активные вещества и проявлять сродство к поверхности вода-воздух. Такие системы образуют очень устойчивые пены. **Наилучшая стабилизация достигается, когда краевой угол воды близок к 90° . В этом случае одна половина частицы погружена в жидкость, в другая находится на воздухе (рис. 14).**

Рис. 14. Твердые частично гидрофобизированные частицы действуют как пенообразователи. Оптимальная стабилизация пен достигается, если частицы образуют с водой краевой угол -90°



Аналогичным образом белки стабилизируют пены при значениях pH, близких к изоэлектрической точке.

Сильно заряженные белки (вдали от изоэлектрической точки) обычно легко растворяются в воде и не обнаруживают поверхностной активности, а при pH, близких к изоэлектрической точке, белки менее растворимы. Поверхностная активность полимера повышается при уменьшении объемной растворимости. Это справедливо и для белков. Белки концентрируются на границе раствор-воздух по мере приближения pH к изоэлектрической точке. Повышение поверхностной активности отражается в повышении пенообразующей способности. Однако в изоэлектрической точке уменьшается растворимость белка.

ПЕНОГАСИТЕЛИ

В промышленных процессах пенообразование обычно нежелательно, поскольку оно препятствует производству продукта с высокими скоростями. Если пена все-таки появляется в таких системах, как правило, для борьбы с ней в систему **вводят вещества, обладающие пеногасящими свойствами. Обычно это поверхностно-активные вещества или системы, разрушающие пену за счет растекания по пенной пленке.** Например, пены, стабилизированные ионными ПАВ, можно легко разрушить, распыляя октанол поверх пены. Капли октанола, обладая очень низким поверхностным натяжением, растекаются по пенным пленкам. Этот процесс захватывает слой жидкости под поверхностью, вызывая утончение пенной пленки вплоть до ее разрыва (рис. 15).

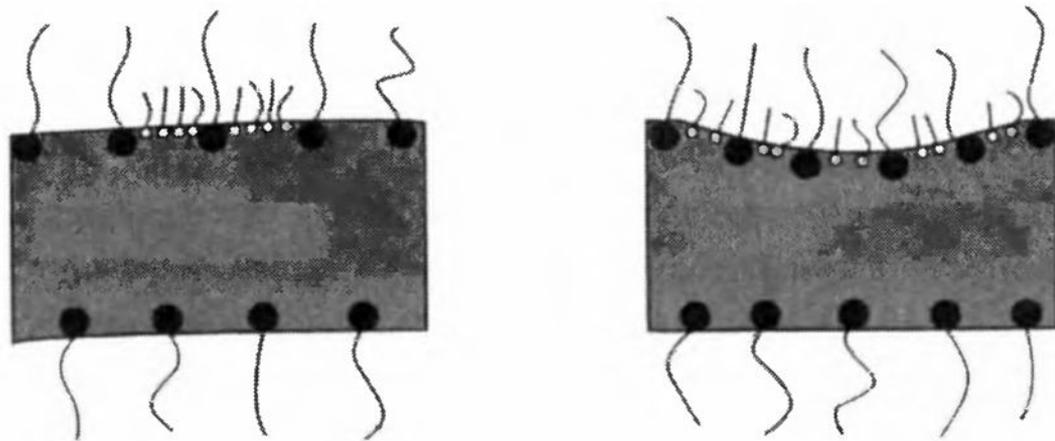


Рис. 15. Согласно общепринятому механизму пеногашения, пеногаситель растекается по поверхности пенной пленки и выталкивает из нее слой жидкости, вызывая утончение пленки вплоть до ее разрыва



Отметим, что октанол можно использовать только путем его распыления.

Предварительное смешивание октанола с раствором ПАВ может, наоборот, привести к стабилизации пены, поскольку добавки октанола часто приводят к образованию ламелярной жидкокристаллической фазы с очень высокой способностью стабилизировать пенные пленки. Понятно, что октанол следует использовать с осторожностью, поскольку в конце концов могут образоваться даже более устойчивые пены.

Другой механизм пеногашения под действием органических веществ, в том числе и октанола, может состоять в локальном увеличении общего КПУ системы из-за внедрения органических молекул между углеводородными фрагментами молекул ПАВ в монослое на границе вода-воздух.

При этом возрастает вероятность возникновения дырок в пенных пленках, в результате происходит понижение пенообразующей способности.

С учетом механизма растекания разрабатываются составы моющих средств для посудомоечных машин. Обычно для этих целей используют очень гидрофобные ПАВ типа ЕОп - РОт - ЕО,, или РОm - ЕО,, - РОw. Такие ПАВ в воде образуют дисперсии, действующие по механизму растекания.



Еще один тип широко используемых пеногасителей основан на силиконовом или минеральном масле. Капли масла из объема жидкости внедряются в поверхность вода-воздух и растекаются по ней, вызывая разрушение пены, поскольку масла совсем не обладают упругостью. Условие растекания масла по поверхности воды состоит в том, что коэффициент растекания должен быть положительным:

$$S = \gamma_w - \gamma_{w/o} - \gamma_o > 0$$

где γ_w и γ_o — поверхностное натяжение жидкости, образующей пену, и гасящего пену масла соответственно; $\gamma_{w/o}$ — межфазное натяжение на границе между этими жидкостями.



Но иногда силиконовые масла оказывают вредное влияние на свойства конечного продукта, тогда их нужно заменять другими веществами с аналогичными свойствами, например **минеральными маслами**. Эти масла часто имеют более высокие межфазные натяжения на границе минеральное масло-вода, и в этом случае они не растекаются самопроизвольно по поверхности вода-воздух. **Для инициирования растекания в минеральные масла вводят определенные ПАВ, например длинноцепочечные жирные амиды. ПАВ адсорбируются на межфазной границе масло-вода, понижая межфазное натяжение.** Такие добавки не должны растворяться в водной фазе, поскольку в противном случае они будут переходить из минерального масла в воду, понижая эффективность действия пеногасителя. В качестве добавок к минеральным маслам - пеногасителям используют также и твердые частицы. Их роль заключается в разрушении так называемых псевдоэмульсионных пленок, иногда возникающих между каплей масла и воздухом. Такая псевдоэмульсионная пленка препятствует вхождению капель масла в поверхностный слой, несмотря на энергетический выигрыш процесса. По-видимому, это происходит из-за высокой вязкости таких пленок.



Традиционные области

Флотация, пожаротушение, тепло- и звукоизоляция, стирка, пенная сепарация, пылеулавливание и пылеподавление, очистка поверхностей, бурение.

Жидкие пены в определенных условиях переходят в твердые. В табл. 16.1 представлены различные виды пен применительно к пищевой промышленности и продуктам питания.

Пенообразование играет важную роль в процессе усвоения пищи. Слюна образует высокодисперсную и прочную пену. В результате этого процесс смачивания пищи проходит быстро — всего за 16—18 с; комок пищи получает способность свободно проходить в глотку и пищевод, а воздух, поступающий со слюной в желудок, способствует пищеварению.

В различных технологических процессах, в частности в химической, микробиологической, пищевой и других отраслях промышленности, возникает потребность в разрушении пен, т.е. предотвращение вспенивания. Нередко пенообразование не только нежелательно, но и опасно для человеческого организма. Речь идет о кессонной болезни, которая является профессиональной для водолазов и летчиков. При переходе из зоны повышенного давления в зону нормального давления происходит выделение пузырьков азота, который поступил в избыточном количестве в кровь при повышенном давлении; кессонная болезнь проявляется в вспенивании крови.



Возможные источники образования, тип и форма некоторых пен в пищевой промышленности и продуктах

Источники образования	Тип пены	Пищевые массы, продукты питания, полуфабрикаты
Технологические процессы:		
вспенивание	Твердые, образованные из жидких	Кондитерские массы, патока, зефир, суфле, халва, мороженое
	Жидкие	Взбитые сливки, коктейли
пеносушка	Жидкие, переходящие в твердые	Сухое молоко, кофе, пюре, другие порошки
брожение	Жидкие	Вино, пиво
Сопутствующие процессы:	Жидкие	В процессе производства сахара, продуктов брожения и дрожжей
Продукты	Жидкие	Игристые вина, пиво, прохладительные напитки
	Твердые	Хлеб



**ЗАДАВАЙТЕ
ПОЖАЛУЙСТА ВОПРОСЫ**