

Н. Г. Вилкова, С. И. Мишина, Д. А. Кузнецов

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ЖИДКОСТИ В ПЕНЕ И ЕЕ УСТОЙЧИВОСТЬ

Ключевые слова: объемная и монослойная пена, ультразвуковое воздействие, объемная доля жидкости, устойчивость.

Волновой метод воздействия на вещество в течение длительного времени представляет собой область интенсивных научных и технологических исследований. Ультразвуковое диспергирование позволяет получать различные высокодисперсные, однородные и химически чистые суспензии твердых частиц в жидкостях; ускоряет и улучшает процесс получения эмульсий; ультразвуковые волны различной частоты создают условия для получения структуры материала, которая характеризуется изотропией определенных свойств. Однако, механизм воздействия на дисперсные системы, а именно системы Пикеринга, не является сегодня достаточно хорошо изученным. В данной работе проведено исследование изменения объемной доли жидкости и устойчивости объемной пены и ее монослоев для определения особенностей и характера разрушения данной дисперсной системы при волновых воздействиях. Показана зависимость кратности и устойчивости пен от концентрации и природы твердых частиц-стабилизаторов (оксид титана, глина, Аэросил-380), а также от содержания и структуры ПАВ модификаторов (анионный ПАВ децилсульфат натрия, катионные ПАВ гексиламин и цетилтриметиламмоний бромид). Повышении концентрации твердых частиц приводило к росту устойчивости пен к ультразвуковым воздействиям. Исследование же изменения кратности и устойчивости пен при изменении концентрации гидрофобизатора показало, что максимальная устойчивость к ультразвуковым воздействиям наблюдалась не при максимальной концентрации поверхностно-активного вещества, а при концентрации, соответствующей максимальному краевому углу смачивания частиц (54°). Использование длинноцепочечного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида повышало стабильность пенного слоя к ультразвуковому воздействию при более низкой (по сравнению с гексиламином) степени модификации поверхности твердых частиц.

N. G. Vilкова, S. I. Mishina, D. A. Kuznetsov

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THE CHANGE OF LIQUID VOLUME FRACTION IN FOAM AND ITS STABILITY

Keywords: bulk and multilayer foam, ultrasonic action, liquid volume fraction, stability.

The wave method of acting on matter has long been an area of intense scientific and technological research. Ultrasonic dispersion allows to obtain various highly dispersed, homogeneous and chemically pure suspensions of solid particles in liquids; accelerates and improves the process of obtaining emulsions; ultrasonic waves of different frequencies create conditions for obtaining the structure of the material, which is characterized by isotropy of certain properties. However, the mechanism of action on dispersed systems, namely Pickering systems, is not well understood today. In this work, a study of the variation of liquid volume fraction and stability of bulk foam and its monolayers has been carried out to determine the features and nature of the failure of this dispersed system under wave action. The dependence of foam multiplicity and stability on the concentration and nature of solid particle-stabilizers (titanium oxide, clay, Aerosil-380), as well as on the content and structure of surfactant modifiers (anionic surfactant sodium decyl sulfate, cationic surfactants hexylamine and cetyltrimethylammonium bromide) is shown. The increase in the concentration of solid particles led to an increase in the resistance of foams to ultrasonic actions. The study of changes in the multiplicity and stability of foams at changing the concentration of water repellent showed that the maximum resistance to ultrasonic impacts was observed not at the maximum concentration of surfactant, but at the concentration corresponding to the maximum contact angle of wetting of particles (54°). The use of long-chain surfactant cetyltrimethylammonium bromide increased the stability of the foam layer to ultrasonic action at a lower (compared to hexylamine) degree of modification of the surface of solid particles.

Волновой метод воздействия на вещества представляет собой область интенсивных научных и технологических исследований. Волновые воздействия на суспензии, эмульсии, пены позволяют не только влиять на их дисперсность, устойчивость, но и получать новые материалы для промышленного производства. При каждом конкретном применении используется ультразвук определенного частотного диапазона. Для интенсификации многих технологических процессов в жидкости используют ультразвуковые колебания частотой от 10^4 до 10^5 Гц. Применение волновых методов нашло применение при изготовлении строительных материалов и отражено в работах [1, 2, 5]. Особую роль играет подготовка маточного

(затравочного) раствора с использованием ультразвуковой технологии [2]. Отмечено, что волновое воздействие на раствор затвердения приводят к диспергированию частиц дисперсной фазы, в результате структура полученного материала становится однородной, увеличивается прочность на сжатие. В связи с этим перспективным является применение волновых технологий для получения ультрамикронеоднородных дисперсных систем, а в дальнейшем для получения материалов с улучшенными свойствами. Например, в работе [3] исследовано влияние времени ультразвуковой обработки на размер частиц в суспензиях, полученных на основе диоксида кремния. Отмечено уменьшение их размера с 0,3–0,4 мкм до 210–240

нм. Подобным образом после УЗ обработки в течение 5 минут распределение агрегатов оксида железа уменьшилось до 52-220 нм, а средний их размер уменьшился с 3,035 мкм до 78 нм. При этом ультразвуковая волна очень эффективно предотвращала агрегацию частиц в воде [4].

В работе [5] также подтверждено, что ультразвуковое воздействие на суспензии различной химической природы: кремнезема и цемента во всех исследованных случаях приводило к изменению распределения частиц по их размерам и возрастанию процентного содержания мелких фракций со средним радиусом 8 мкм. При этом ультразвуковое диспергирование кремнезема делало возможным повысить значение краевого угла смачивания частиц гексиламином и получить устойчивые пены при высоких степенях гидрофобизации твердой поверхности. Синтез материалов на основе полимерных матриц с прикрепленными к ней и равномерно распределенными в полимерной структуре ультрадисперсными частицами различных неорганических веществ рассмотрено в работе [6]. Показано влияние режимов ультразвукового кавитационного диспергирования (УЗКД) исходных водных суспензий углеродных нанотрубок (УНТ) в поливиниловом спирте (ПВС) на электрические характеристики композитных углерод-полимерных пленок. Так как в обычных условиях ПВС является хорошим диэлектриком, то электрическая проводимость композитных пленок ПВС-УНТ обеспечивается исключительно за счет протекания тока по образующим многочисленные контакты друг с другом углеродные нанотрубки. При этом основными факторами, влияющими на электропроводность, являются концентрация и равномерность распределения нанотрубок в объеме полимерной матрицы, которое обеспечивается ультразвуковым действием на исходную суспензию. Анализ приведенных работ позволяет заключить, что: ультразвуковое диспергирование приводит к формированию высокодисперсных, однородных и химически чистых суспензий твердых частиц в жидкостях; ультразвук ускоряет и качественно улучшает процесс гомогенизации, причем для каждого вещества существует оптимальное время ультразвукового диспергирования, обеспечивающее получение частиц минимального размера.

Отметим, что одним из направлений научного исследования в последние годы являются трехфазные пены или пены, стабилизированные гидрофобными твердыми частицами. По аналогии с эмульсиями эти системы называют пенами Пикеринга. Способы получения таких дисперсных систем, причины их устойчивости, обусловленные расположением гидрофобных частиц на границе раздела вода-воздух а также свойства изолированных пленок изучали в работах [7-13]. Показано, что гидрофобизация частиц различной химической природы приводит к образованию очень устойчивых, не разрушающихся годами, пен [13-15]. Волновые воздействия на такие пены может позволить как регулировать их устойчивость, так и создавать материалы с улучшенными физико-химическими

свойствами (например, повышать качество пеноматериалов при ультразвуковом воздействии на стадии их формирования). Отметим, что механизм волнового воздействия на пену мало изучен.

Целью работы является исследование изменения объемной доли жидкости в пене и дисперсности монослоев для определения особенностей и характера разрушения данной дисперсной системы при волновых воздействиях.

Материалы и методы исследования

Для получения пен применяли анионное поверхностно-активное вещество децилсульфат натрия (DSNa), электролит хлорид натрия (NaCl), катионные ПАВ: гексиламин и цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Для стабилизации пены использовали твердые частицы: оксид титана, глина, Аэросил-380.

Для исследования изменения кратности (n) при ультразвуковом воздействии (УЗ) и разрушения монослоя использовали разработанные ячейки, представленные на рисунках 1(а) и 1(б).

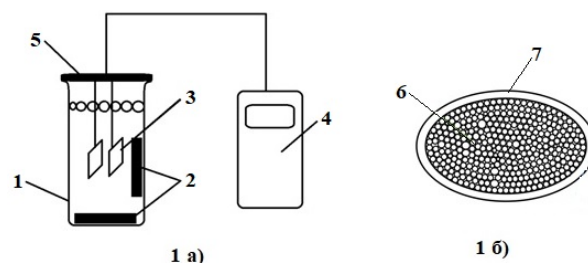


Рис. 1 – Схема устройства для исследования кратности в пенах при ультразвуковом воздействии: 1а) стеклянный стакан (1), ультразвуковое устройство (2), электроды (3), кондуктометр (4); 1б) монослой пены (6), ультразвуковая ванночка (7)

Fig. 1 – Schematic diagram of the device for studying the multiplicity in foams under ultrasonic influence: 1a) glass beaker (1), ultrasonic device (2), electrodes (3), conductometer (4); 1b) foam monolayer (6), ultrasonic bath (7)

Определение кратности пены

Пену получали взбиванием в стакане (объемом $V = 500$ мл) из 100мл раствора ПАВ + NaCl или приготовленной суспензии, например, состава: децилсульфат натрия (DSNa) + NaCl + 0,1% (масс.) твердой фазы (глина или оксид титана). Затем переносили в ячейку (1а). Высота пены $H=6-7$ см. Кратность пены рассчитывали по формуле:

$$n = \chi_0 / \chi B, \quad (1)$$

где χ_0 – электропроводность исходной разбавленной суспензии, χ – электропроводность пены, B – коэффициент формы от 1,5 до 3.

Исследование устойчивости

Ультразвуковая ванна – это устройство (рис.1б), в котором высокочастотные звуковые волны (40 кГц)

механически воздействуют на объемную или монослойную пену, тем самым разрушая её.

Исследование монослоя

Суспензию состава: твердые частицы + ПАВ + NaCl или раствор ПАВ + NaCl помещали в ультразвуковую ванночку (16). С помощью шприца объемом 20 мл на поверхности суспензии создавали монослой. Дисперсность (D) оценивали по изменению среднего радиуса пузырьков (R) во времени.

Результаты и обсуждение

Исследование влияния ультразвуковой обработки на устойчивость пен показало эффективность использования данного воздействия для быстрого разрушения пен, стабилизированных ПАВ, в дисперсионной среде которых отсутствуют процессы гелеобразования. Ультразвуковое воздействие приводило к разрушению практически всех исследуемых пен, стабилизированных гидрофобизованным аэросилом. В качестве ПАВ-гидрофобизаторов использовали ЦТАБ и гексилламин. Отмечено быстрое разрушение в первые 10 минут ультразвуковой обработки. Стоит отметить, что все полученные пены устойчивы в гравитационном поле. Так пены с содержанием Аэросила-380 2% и гексилламина от 18 до 55 мМ живут более 2 месяцев при отсутствии каких-либо внешних воздействий.

На первом этапе исследовали влияние ультразвука на устойчивость пен, стабилизированных твердыми частицами, гидрофобизованными гексилламином при разной концентрации модификатора. Установлено, что увеличение концентрации модификатора приводит к нелинейному изменению устойчивости исследуемых пен. Максимальная устойчивость к ультразвуковым воздействиям наблюдается не при максимальной концентрации гексилламина, а при концентрации, соответствующей максимальному краевому углу. Ранее установлено, что увеличение концентрации гидрофобизатора приводило к росту краевого угла и увеличению гидрофобности поверхности, но лишь до определенного значения, выше которого происходит агрегация частиц в водном растворе и, как следствие, их коагуляция. Такие крупные частицы не могут закрепиться на границе раздела и, как следствие, устойчивость пен при высоких концентрациях гексилламина может уменьшаться. Увеличение концентрации твердых частиц с 2 до 4% приводило к повышению устойчивости пен к ультразвуковому воздействию (таблица 1). Подобный рост устойчивости дисперсной системы наблюдали и при изучении пен в гравитационном поле. Отметим, что наиболее устойчивая пена получена из суспензии 4% аэросила при краевом угле их смачивания 54° . При замене модификатора поверхности твердых частиц на длинноцепочечный ПАВ цетилтриметиламмоний бромид наблюдалось повышение устойчивости пен к ультразвуковому воздействию при более низкой относительной степени модификации поверхности твердых частиц.

Таблица 1 – Влияние времени ультразвуковой обработки и концентрации аэросила на устойчивость пен

Table 1 – Effect of ultrasonic treatment time and aerosil concentration on foam stability

Исследуемая суспензия	Время ультразвуковой обработки, мин	Степень разрушения, %
2% аэросил + 19 ммоль/л Нех	1,00	50
	2,12	100
2% аэросил + 30 ммоль/л Нех	1,10	20
	2,26	100
4% аэросил + 53 ммоль/л Нех	6,50	3
	13,40	5

Стабилизация дисперсных систем твердой фазой обеспечивает их большую устойчивость к волновому воздействию (таблица 2). Одной из возможных причин такого эффекта, возможно, является замедление процесса диффузионного переноса газа в пенах, содержащих твердые стабилизаторы. Стоит отметить также, что раствор короткоцепочечного ПАВ гексилламина без твердых частиц образует неустойчивые пены, разрушающиеся в течение нескольких секунд с момента получения (таблица 2).

Таблица 2 – Время ультразвуковой обработки на разрушение пен различного состава

Table 2 – Time of ultrasonic treatment on destruction of foams of different composition

Состав	t, мин
4% аэросил + 10^{-4} моль/л ЦТАБ	7,17
10^{-4} моль/л ЦТАБ	6,10

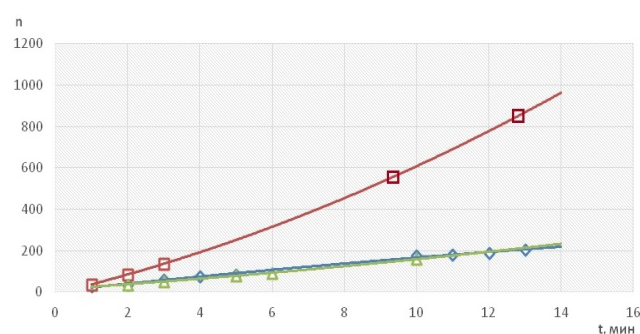


Рис. 2 – Изменение кратности при УЗ действии на трехфазную пену: $\diamond$ – DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,5% TiO_2 + УЗ, $\square$ – DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,1% глина + УЗ; Δ – DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,1% глина

Fig. 2 – Variation of the multiplicity during the ultrasonic action (US) on the three-phase foam: $\diamond$ - NaDS + 0.1 mol/L NaCl + 0.5% TiO_2 + US, $\square$ - NaDS + 0.1 mol/L NaCl + 0.1% clay + US; Δ - NaDS + 0.1 mol/L NaCl + 0.1% clay

На рисунке 2 представлены результаты ультразвукового воздействия на пену, стабилизированную DSNa с добавками частиц глины при УЗ воздействии и в гравитационном поле. Показано, что объемная доля жидкости (ϕ) в пене из суспензии состава: DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,1% глина достигала 0,001 ($n=950$, рисунок 2) при ультразвуковом воздействии на пену в течение 14 минут. При осушении пены в гравитационном поле объемная доля жидкости (за такой же период времени) не превышала 0,0048. Показано влияние природы частиц-стабилизаторов и их концентрации на изменение кратности и соответственно объемной доли жидкости в пенах. В частности, при повышенном (по сравнению с глиной) содержании оксида титана процесс осушения замедляется, и объемная доля жидкости составляет 0,005 за 14 минут (рисунок 2). Возможными причинами различной скорости изменения объемной доли жидкости в пене является их природа и форма. Известно, что что глина, имеющая пластинчатую форму, в большей мере, препятствует изменению дисперсности пен по механизму Оствальдова созревания, чем частицы сферической формы при исследовании устойчивости таких систем в гравитационном поле. При ультразвуковых воздействиях пена из DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,1% глины осушалась очень быстро, достигая снижения объемной доли жидкости до $\phi \approx 0,001$. В гравитационном поле кратность не превышала 200 ($\phi = 0,005$). Вероятно, частицы глины ориентируются определенным образом в канале Плато-Гиббса при ультразвуковом воздействии и влияют на скорость синерезиса в меньшей степени, чем хаотично расположенные частицы при течении в гравитационном поле. Исследования монослойной пены показали, что наличие твердых частиц глины замедляло диффузионное укрупнение пузырьков, при УЗ воздействии. В частности, дисперсность монослоя, полученного из суспензии состава: DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,1% глины не изменялась при ультразвуковой обработке в течение 6 минут. В монослое, полученном из раствора DSNa + 0,1 моль/л NaCl, в течение указанного периода времени наблюдали укрупнение пузырьков в 2,7 раза результате диффузионного переноса.

Заключение

Изменение объемной доли жидкости в трехфазной пене при ультразвуковом воздействии определяется природой частиц-стабилизаторов и их концентрацией. Показано, что объемная доля жидкости в пене из суспензии состава: DSNa + 0,1 моль/л NaCl + 0,1% глины достигала 0,001 при ультразвуковом воздействии на пену в течение 14 минут. При осушении пены в гравитационном поле объемная доля жидкости (за такой же период времени) не превышала 0,0048. При повышенном (по сравнению с глиной) содержании оксида титана процесс осушения замедляется, и объемная доля жидкости при волновом воздействии составляет 0,005. Максимальная устойчивость к ультразвуковым воздействиям наблюдалась не при

максимальной концентрации поверхностно-активного вещества, а при концентрации, соответствующей максимальному краевому углу смачивания частиц (54°). Использование длинноцепочечного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида повышало стабильность пенного слоя к ультразвуковому воздействию при более низкой (по сравнению с гексиламинол) степени модификации поверхности твердых частиц.

Литература

1. Г.А. Фокин, А.С. Гуськов, Н.Г. Вилкова. *Ультразвук в строительстве*. ПГУАС, Пенза, 2017. 317 с.
2. Г.А. Фокин, А.С. Гуськов, *Региональная архитектура и строительство*, 17, 62-66 (2013).
3. Я.А. Косенок, В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, Т.А. Савицкая, *Проблемы физики, математики и техники*, 4 (25), 16-19 (2015).
4. Ч. Чжао, *X Всероссийская научно-практическая конференция* (Томск, Россия, Апрель 22-24, 2020). Томск, 2020. С. 233-237.
5. Г.А. Фокин, Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина, Н.Н. Мазурин, *Региональная архитектура и строительство*, 1(42), 37-45 (2020).
6. Н.С. Шабанов, А.К. Ахмедов, А.Э. Муслимов, В.М. Каневский, *Российские нанотехнологии*, 14(3-4), 17-20 (2019).
7. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 43, 3526-3530 (2006).
8. B.P. Binks, R. Murakami, *Nature Materials*, 5, 865-869 (2006).
9. R.G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov, O. D. Veleev, *Langmuir*, 20, 10371-10374 (2004).
10. N.G. Vilkova, S.I. Elaneva, S.I. Karakashev, *Mendelev commu*, 22, 227-228 (2012).
11. N.G. Vilkova, A. V. Nushtaeva, *Mendelev commu*, 23, 155-156 (2013).
12. A.V. Nushtaeva, N.G. Vilkova, *ChemChemTech*, 63(3), 22-29 (2021).
13. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Langmuir*, 22, 10983-10988 (2006).
14. B.B. Binks, T.S. Horozov, *Angew. Chem.*, 44, 3722-3725 (2005).
15. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 251., 115-138 (2018).

References

1. G.A. Fokin, A.S. Guskov, N.G. Vilkova. *Ultrasound in construction*. PGUAS, Penza, 2017. 317 p.
2. G.A. Fokin, A.S. Guskov, *Regional Architecture and Construction*, 17, 62-66 (2013).
3. Y.A. Kosenok, V.E. Gaishun, O.I. Tyulenкова, T.A. Savitskaya, *Problems of Physics, Mathematics and Technology*, 4 (25), 16-19 (2015).
4. Ch. Zhao, *X All-Russian Scientific and Practical Conference* (Tomsk, Russia, April 22-24, 2020). Tomsk, 2020. P. 233-237.
5. G.A. Fokin, N.G. Vilkova, S.I. Mishina, N.N. Mazurin, *Regional Architecture and Construction*, 1(42), 37-45 (2020).
6. N.C. Shabanov, A.K. Akhmedov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, *Russian Nanotechnologies*, 14(3-4), 17-20 (2019).
7. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 43, 3526-3530 (2006).
8. B.P. Binks, R. Murakami, *Nature Materials*, 5, 865-869 (2006).
9. R.G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov, O. D. Veleev, *Langmuir*, 20, 10371-10374 (2004).

10. N.G. Vilкова, S.I. Elaneva, S.I. Karakashev, *Mendeleev commun*, **22**, 227-228 (2012).
11. N.G. Vilкова, A. V. Nushtaeva, *Mendeleev commun*, **23**, 155-156 (2013).
12. A.V. Nushtaeva, N.G. Vilкова, *ChemChemTech*, 63(3), 22-29 (2021).
13. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Langmuir*, **22**, 10983-10988 (2006).
14. B.B. Binks, T.S. Horozov, *Angew. Chem.*, **44**, 3722-3725 (2005).
15. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **251**, 115-138 (2018).

© **Н. Г. Вилкова** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и физика», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, ngvilkova@mail.ru; **С. И. Мишина** – кандидат химических наук, доцент кафедры Химия и Методика обучения химии, Пензенский государственный университет, elancv@mail.ru; **Д. А. Кузнецов** – студент кафедры «Химия и методика обучения химии», Пензенский государственный университет, andreysnak16092001@mail.ru.

© **N. G. Vilкова** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Department of Chemistry and Physics, Penza State University of Architecture and Construction, ngvilkova@mail.ru; **S. I. Mishina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Chemistry and Chemistry Teaching Methods, Penza State University, elancv@mail.ru; **D. A. Kuznetsov** – Student, Department of Chemistry and Chemistry Teaching Methods, Penza State University, andreysnak16092001@mail.ru.