

Н. Г. Вилкова, С. И. Мишина, В. Д. Гумерова,
Е. А. Рожкова

УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕХФАЗНЫХ ПЕН ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ключевые слова: пена Пикеринга, ультразвуковое воздействие, устойчивость дисперсных систем, короткоцепочечный ПАВ, длинноцепочечный ПАВ.

Волновое воздействие на дисперсную систему, в частности пену, представляет особую значимость для процессов, сопровождающихся нежелательным пенообразованием. При этом пены, содержащие добавки твердых частиц, или пены Пикеринга отличаются значительным временем жизни в гравитационном поле в отсутствие каких-либо внешних воздействий. Так пены, стабилизированные кремнеземом, гидрофобизованном короткоцепочечным ПАВ гексиламинол (при концентрациях ПАВ 18-55 ммоль/л), имеют аномально высокое время существования, превышающее два месяца. Исследование влияния ультразвуковой обработки на устойчивость таких дисперсных систем показало эффективность использования данного метода для быстрого разрушения трехфазных пен. В частности, разрушение 90% пенного слоя различного состава при действии ультразвука происходило в течение времени, не превышающем 10 минут. Степень разрушения пен Пикеринга при волновом воздействии определяется концентрациями твердой фазы и поверхностно-активного вещества, а также химической природой указанных стабилизаторов. Показано, что повышение концентрации твердых частиц кремнезема в исходной суспензии приводило к снижению восприимчивости получаемых трехфазных пен к ультразвуку. При этом наибольшая устойчивость наблюдается не при некотором максимальном содержании короткоцепочечного стабилизатора гексиламина, а при концентрации, соответствующей наибольшему контактному углу Θ . Так, наименьшую восприимчивость к воздействию ультразвука показали трехфазные пены, стабилизированные модифицированным аэросилом при краевом угле смачивания частиц $\Theta = 47^\circ$ и концентрации гексиламина 53 ммоль/л. Дальнейшее повышение концентрации гексиламина до 73 ммоль/л приводило к снижению времени жизни дисперсной системы до 3,5 минут. Полученные данные коррелируют с разрушением пен при их изучении в ячейках с пористым фильтром под действием приложенных перепадов давлений. При замене короткоцепочечного поверхностно-активного модификатора на длинноцепочечный цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) наблюдалось увеличение устойчивости пен к ультразвуковым воздействиям даже при меньшей степени модификации поверхности. Показано, что процесс образования геля в дисперсионной среде трехфазной пены может служить дополнительным фактором устойчивости систем Пикеринга к волновому воздействию.

N. G. Vilkova, S. I. Mishina, V. D. Gumerova,
E. A. Rozhkova

STABILITY OF THREE-PHASE FOAM UNDER ULTRASONIC IMPACT

Keywords: Pickering foam, ultrasonic impact, stability of dispersed systems, short-chain surfactant, long-chain surfactant.

Wave action on a disperse system, in particular foam, is of particular importance for processes accompanied by undesirable foam formation. Foams containing additives of solid particles or Pickering foams are characterized by a significant lifetime in the gravitational field in the absence of any external influences. In this case, foams stabilized by silica hydrophobized with short-chain surfactant hexylamine (at surfactant concentrations of 18-55 mmol/l) have an abnormally high lifetime exceeding two months. The study of the effect of ultrasonic treatment on the stability of such dispersed systems showed the effectiveness of using this method for rapid destruction of three-phase foams. In particular, the destruction of 90% of the foam layer of different composition under the action of ultrasound occurred within a time not exceeding 10 minutes. The degree of destruction of Pickering foams under wave action is determined by the concentrations of solid phase and surfactant, as well as by the chemical nature of these stabilizers. It is shown that the increase in the concentration of solid silica particles in the initial suspension led to a decrease in the susceptibility of the resulting three-phase foams to ultrasound. In this case, the greatest stability is observed not at some maximum content of short-chain stabilizer hexylamine, but at the concentration corresponding to the largest contact angle Θ . Thus, three-phase foams stabilized by modified aerosil at the edge angle of wetting of particles $\Theta = 47^\circ$ and concentration of hexylamine 53 mmol/l showed the lowest susceptibility to ultrasound. Further increase of hexylamine concentration up to 73 mmol/l resulted in a decrease of dispersed system lifetime up to 3.5 minutes. The data obtained correlate with the destruction of foams when they were studied in cells with porous filter under the action of applied differential pressures. When replacing the short-chain surface-active modifier with long-chain cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), an increase in the resistance of foams to ultrasonic effects was observed even at a lower degree of surface modification. It is shown that the process of gel formation in the dispersion medium of three-phase foam can serve as an additional factor of stability of Pickering systems to wave action.

В настоящее время волновые воздействия на вещества, дисперсные системы и материалы получили широкое распространение [1-3]. Причем многообразные применения ультразвука можно условно разбить на три направления в порядке их исторического становления: получение информации

посредством ультразвуковых волн, активное воздействие на вещество, обработка и передача сигналов. Результатами таких исследований являются, например, разработки в области создания новых строительных материалов с улучшенными свойствами, получение однородных суспензий,

устойчивых высокодисперсных эмульсий [4]. Воздействие ультразвука на различные химические процессы также является хорошо изученным. Отметим, что небольшое количество работ связано с изучением данного влияния на пены различного химического состава [5, 6].

Волновое воздействие на дисперсную систему, в частности пену, представляет особую значимость для процессов, сопровождающихся нежелательным пенообразованием. Отметим, что пены, содержащие добавки твердых частиц (трехфазные пены или, по аналогии с эмульсиями, получившие название пен Пикеринга) отличаются высокой устойчивостью [7, 8]. Время жизни этих дисперсных систем может составлять несколько месяцев. Исследование влияния воздействия ультразвука на устойчивость таких пен и определение факторов этого влияния: изменение скорости синерезиса, локальная перестройка пенной структуры, повышение капиллярного давления в местах активного волнового воздействия поможет найти новые пути для применения ультразвука в качестве регулятора их устойчивости.

Целью работы является анализ ультразвукового воздействия на трехфазные пены различного состава.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве поверхностно – активных веществ (ПАВ) использовали катионные поверхностно-активные вещества: цетилтриметиламмоний бромид и гексиламин. Твердым стабилизатором являлся Аэросил-380 – высокодисперсный порошок белого цвета, нерастворимый в воде, плотностью 2,36 г/см³.

Методы исследования

Для проведения исследований использовали ультразвуковую ванну. Ультразвуковая ванна – это устройство, в котором высокочастотные звуковые волны (40 кГц) воздействуют на объемную пену. В резервуар помещается исследуемая пена, с началом работы ванны засекается время начала ультразвукового воздействия (УЗ).

Получение пены

Пену получают взбиванием в отдельном стакане раствора ПАВ и частиц аэросила определенной концентрации. Полученную дисперсную систему переносили в ультразвуковое устройство.

Определение краевого угла

Краевой угол определяли методом прижатого к стеклянной пластинке пузырька газа [9]. Пузырек фотографировали, проводили расчет тангенса краевого угла θ . При этом возможны два результата: 1) $\theta > 90^\circ$ и 2) $\theta < 90^\circ$. В первом случае $\text{tg}(\theta)$ рассчитывается по формуле (1), а краевой угол $\theta = 180^\circ - \alpha$.

$$\text{tg}\theta = \frac{2hr}{h^2 + r^2}, \quad (1)$$

где θ – краевой угол, град.; h – высота пузырька, мм; r – радиус окружности, мм.

В случае, когда $\theta < 90^\circ$, происходит смачивание стеклянной пластины жидкостью. Тогда краевой угол рассчитывают, как арктангенс угла θ .

Относительную степень гидрофобизации поверхности частиц кремнезема рассчитывали по формуле $N = C_{\text{пав}}/m$, где $C_{\text{пав}}$ – концентрация ПАВ в моль/л, m – масса частиц в граммах.

Результаты и обсуждение

График на рисунке 1 иллюстрирует зависимость степени разрушения пены, изготовленной из суспензий кремнезема, поверхность частиц которого была модифицирована различными поверхностно-активными веществами, от времени воздействия ультразвука. Установлено, что столб пены, стабилизированной аэросилом с массовым содержанием частиц 2%, гидрофобизованным гексиламином при концентрации 19 мМ, полностью распадался через 2 минуты и 7 секунд под воздействием ультразвука. В условиях отсутствия ультразвукового воздействия разрушения исследуемой системы Пикеринга не наблюдалось.

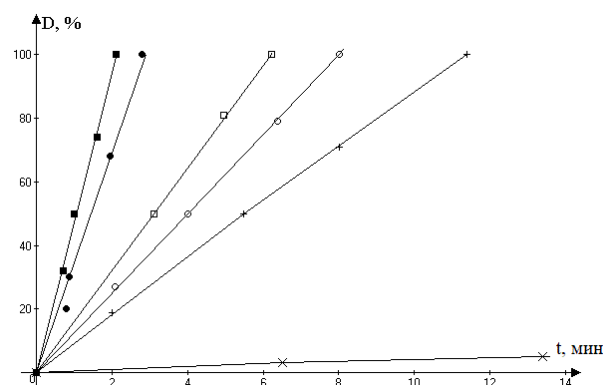


Рис. 1 – Зависимость степени разрушения пены от времени УЗ обработки: ■ – 2% аэросил + 19 ммоль/л гексиламина; ● – 2% аэросил + 30 ммоль/л гексиламина; × – 4% аэросил + 59 ммоль/л гексиламина; □ – 2% аэросила + 10⁻⁵ моль/л ЦТАБ; ○ – 2% аэросила + 10⁻³ моль/л ЦТАБ; + – 4% аэросила + 10⁻³ моль/л ЦТАБ; ○ – 4% аэросила + 10⁻⁵ моль/л ЦТАБ

Fig. 1 – Dependence of the foam destruction degree on the time of ultrasonic treatment: ■ – 2% aerosil + 19 mmol/L hexylamine; ● – 2% aerosil + 30 mmol/L hexylamine; × – 4% aerosil + 59 mmol/L hexylamine; □ – 2% aerosil + 10⁻⁵ mol/L CTAB; ○ – 2% aerosil + 10⁻³ mol/L CTAB; + – 4% aerosil + 10⁻³ mol/L CTAB; ○ – 4% aerosil + 10⁻⁵ mol/L CTAB

Повышение степени гидрофобизации поверхности частиц кремнезема за счет увеличения концентрации ПАВ до 30 ммоль/л делало полученную пену более стабильной (рисунок 1) к волновому влиянию. Известно, что размещение твердых стабилизаторов, поверхность которых частично гидрофобизуется в результате адсорбции ПАВ, на границе раздела жидкость/ газ (например, в пенных пленках) снижает поверхностную энергию системы и влияет на устойчивость образующейся пены [10-15]. Помимо этого, высокие концентрации твердых частиц и ПАВ могут изменять структурно-механические свойства дисперсной системы, обеспечивая ее повышенную устойчивость. В

частности, из рисунка 1 следует, что через 6,5 мин разрушается только 3% образца пены состава: 4% аэросил + 59 ммоль/л гексиламина, а через 13 мин не более 5% пены. Ранее установлено, что при концентрации указанного ПАВ, равной ≈ 55 ммоль/л степень гидрофобизации частиц аэросила соответствует максимальному краевому углу $\Theta \approx 54^\circ$. В этом случае наблюдали гелеобразование в дисперсионной среде пены, которое дополнительно повышало ее устойчивость [12, 13].

Подобное повышение устойчивости пен при волновом воздействии наблюдали с ростом концентраций твердых частиц и длинноцепочечного ПАВ- цетилтриметиламмоний бромида (рисунок 1).

При этом, как показано в таблице 1, пены, стабилизированные твердыми частицами, модифицированными цетилтриметиламмоний бромидом, оказались более устойчивыми к волновому воздействию при такой же концентрации твердого стабилизатора и меньших (по сравнению с гексиламином) концентрациях ПАВ. Полное разрушение таких дисперсных систем наблюдали только через восемь минут.

Таблица 1 – Изменение степени разрушения пены, полученной из 4% аэросила и ЦТАБ (10^{-3} моль/л)

Table 1 – Change in the destruction degree of foam obtained from 4% aerosil and CTAB (10^{-3} mol/l)

Время ультразвуковой обработки, мин	Степень разрушения, %
0	0
4	50
8	100

Анализ полученных результатов о влиянии ультразвука на устойчивость пен показал зависимость стабильности указанных дисперсных систем от концентрации твердых частиц, и типа гидрофобизатора.

Отметим, что разрушение 90% изученной пены в результате волнового воздействия происходило со временем не превышающем 10 минут. Стоит отметить, что все исследованные дисперсные системы отличаются высокой устойчивостью в гравитационном поле. Так пены, стабилизированные кремнеземом (2-4%), гидрофобизованном короткоцепочечным ПАВ (при концентрациях 18-55 ммоль/л), показывают анамально высокое время существования, превышающее два месяца.

Как отмечалось, величина угла смачивания влияет на закрепление частиц на поверхности раздела, например, жидкость – газ. Внешнее ультразвуковое воздействие, очевидно, влияет на устойчивое равновесное положение частиц на границе раздела и приводит в дальнейшем к ускоренному разрушению дисперсной системы в целом. На рисунке 2 представлена зависимость времени ультразвукового воздействия, необходимого для полного разрушения пены, от концентрации модификатора гексиламина при

соответствующем изменении краевого угла смачивания аэросила. Как видно из приведенного рисунка, максимальная устойчивость к ультразвуковым воздействиям наблюдается не при наибольшем содержании короткоцепочечного стабилизатора, а при концентрации, соответствующей наибольшему контактному углу Θ . Так, наименьшую восприимчивость к воздействию ультразвука показали трехфазные пены, стабилизированные модифицированным аэросилом (массовое содержание 4%) при краевом угле смачивания 47° (рисунок 2).

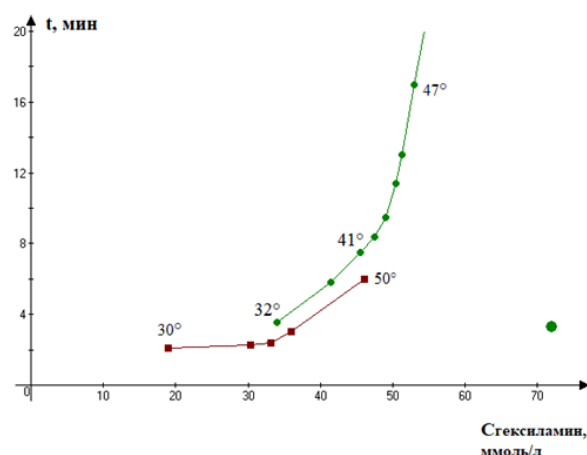


Рис. 2 – Зависимость времени полного разрушения пены при ультразвуковом воздействии от концентрации модификатора: ■ – 2% аэросил; ● – 4% аэросил

Fig. 2 – The foam full destruction with ultrasonic influence time on the modifier concentration dependence: ■ – 2% silica; ● – 4% silica

Дальнейшее повышение концентрации гексиламина до 73 ммоль/л приводило к снижению времени жизни дисперсной системы до 3,5 минут. Полученные данные коррелируют с разрушением пен под действием приложенных перепадов давлений, однако время разрушения в результате ультразвуковой обработки значительно ниже. Ранее показано [12-14], что увеличение содержания поверхностно-активного стабилизатора в исходной суспензии обеспечивало повышение степени гидрофобности поверхности и увеличению Θ лишь до предельного значения, выше которого происходит агрегирование частиц с их последующей коагуляцией. Такие крупные, рыхлые агрегаты не могут закрепиться на границе раздела и обеспечить повышенную стабильность дисперсной системе.

Как показано на рисунке 3, при концентрациях гексиламина выше 60-65 ммоль/л стабильность пен резко снижается. Наиболее устойчивая пена получена из суспензии 4% аэросила при краевом угле их смачивания 54° (рисунок 3).

На рисунке 4 дана зависимость краевого угла от концентрации ЦТАБ. При невысоких концентрациях ЦТАБ (10^{-8} - 10^{-5} М) наблюдался медленный рост угла

Θ от 0 до 13° . При концентрации ЦТАБ выше 10^{-3} моль/л, соответствующей $\Theta = 39^\circ$, происходило постепенное уменьшение степени гидрофобизации поверхности. Наиболее вероятной причиной данного явления может быть вторичная адсорбция ЦТАБ, характерная именно для длинноцепочечных ПАВ. [16]. Подобное явление наблюдали при адсорбции додецилсульфата натрия на стеклянной пластине.

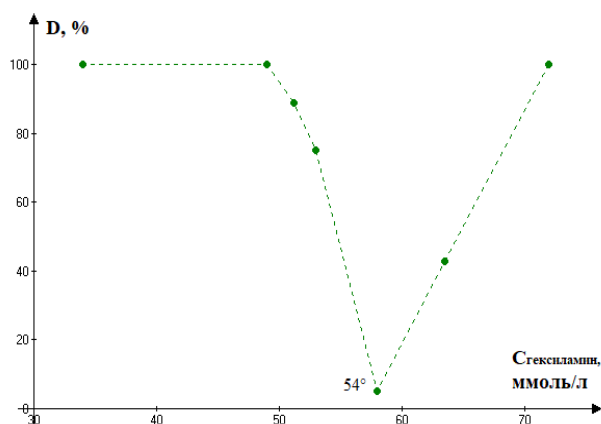


Рис. 3 – Зависимость степени разрушения пены (D, %) состава 4%аэросил + гексиламин отконцентрации ПАВ

Fig. 3 – Dependence of the destruction degree (D, %) of 4% aerosil + hexylamine foam on the surfactant concentration

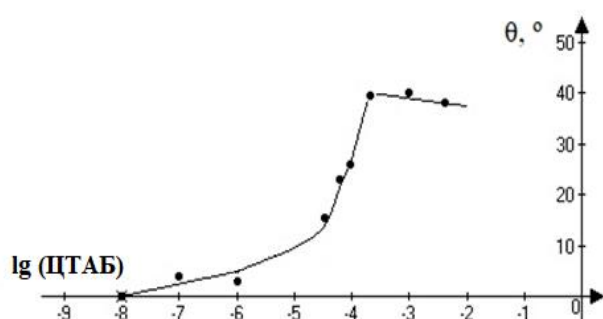


Рис. 4 – Зависимость краевого угла от концентрации ЦТАБ для суспензии состава: ЦТАБ + 2% аэросила

Fig. 4 – Dependence of the contact angle on the concentration of CTAB for a suspension with composition: CTAB + 2% aerosol

Необходимо отметить, что замена гексиламина как модификатора поверхности твердых частиц на длинноцепочечный ПАВ цетилтриметиламмоний бромид сопровождалась повышением устойчивости пен к ультразвуковому воздействию при более низкой степени относительной гидрофобизации поверхности твердых частиц (рисунок 5).

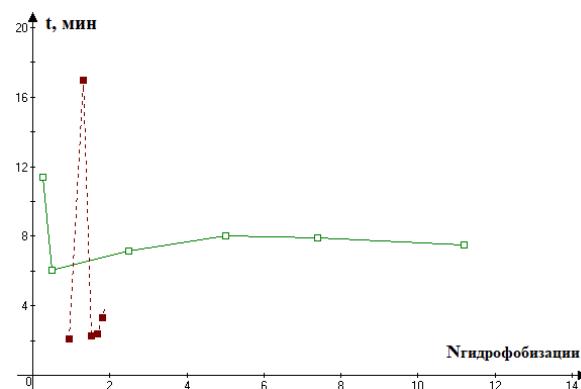


Рис. 5 – Зависимость времени разрушения пен, стабилизированных модифицированными частицами аэросила, от степени гидрофобизации поверхности: □ – ЦТАБ ($N=10^{-5}$ моль/г), ■ – гексилами ($N=10^{-3}$ моль/г)

Fig. 5 – Dependence of the destruction time for foams stabilized by modified aerosil particles on the surface hydrophobization degree: □ – CTAB ($N = 10^{-5}$ mol/g), ■ – hexylamine ($N = 10^{-3}$ mol/g)

Заключение

Исследование влияния ультразвуковой обработки на устойчивость пен показало эффективность использования данного воздействия для быстрого разрушения трехфазных пен. При этом степень разрушения таких дисперсных систем при волновом воздействии определяется концентрацией твердой фазы, концентрацией ПАВ-стабилизатора и его химической природой. Замена короткоцепочечного поверхностно-активного вещества на длинноцепочечное обеспечивало повышение стабильности исследуемых систем Пикеринга к волновым воздействиям даже при меньшей степени модификации поверхности твердых частиц. Отмечено, что образования геля в дисперсионной среде может служить дополнительным фактором устойчивости трехфазных пен к ультразвуковому воздействию.

Литература

1. A. Taha, A. Eman, I. Amr, *Trends Food Sci. Technol.*, **105**, 363-377 (2020). DOI:10.1016/j.tifs.2020.09.024.
2. S. Tiang, L. Low, I. Ali, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **45**, Article 101046 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.coche.2024.101046>.
3. C. Yao, S. Zhao, L. Liu, Z. Liu, *Front Chem Sci Eng*, **16**, 1560-1583 (2022). DOI: 10.1007/s11705-022-2160-4.
4. Г.А. Фокин, А.С. Гуськов, *Региональная архитектура и строительство*, **17**, 62-66 (2013).
5. C. Torres-Sanche, J.R. Corney, *Ultrason Sonochem*, **15**(4), 408-415 (2008). DOI:10.1016/j.ultsonch.2007.05.002.
6. Y. Meng, Z. Liang, C. Zhang, *LWT*, **152**, Article 112272 (2021). DOI:10.1016/j.lwt.2021.112272.
7. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **43**, 3526-3530 (2006). DOI: 10.1002/anie.200503676.
8. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Langmuir*, **22**, 10983-10988 (2006). DOI: 10.1021/la061825a
9. D. Exerowa, P.M. Kruglyakov, *Foam and foam films. Theory, experiment, application*. Elsevier, Amsterdam, 1998. 773 p.

10. R. Aveyard, J.H. Clint, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91(17)**, 2681-2697 (1995). DOI: 10.1039/FT9959102681.
11. R. Aveyard, B.P. Binks, J. Clint *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102**, 503-546 (2003). DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
12. P.M. Kruglyakov, S.I. Elaneva, N.G. Vilkova, S.I. Karakashev, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **165**, 108-116 (2011). DOI:10.1016/j.cis.2011.02.003.
13. N.G. Vilkova, S.I. Elaneva, S.I. Karakashev, *Mendelev Commun.*, **22**, 227-228 (2012). DOI: 10.1016/j.mencom.2012.07.003.
14. Н.Г.Вилкова, С.И. Еланева, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **56**, 62-65 (2013).
15. Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина, Н.Н. Мазурин, А.А. Шумкина, *Инженерный вестник Дона*, **4**, 754-761 (2023).
16. Р.К. Айлер, *Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия*. Мир, Москва, 1982. 416 с.
5. C. Torres-Sanche, J.R. Corney, *Ultrason Sonochem*, **15(4)**, 408-415 (2008). DOI:10.1016/j.ultsonch.2007.05.002.
6. Y. Meng, Z. Liang, C. Zhang, *LWT*, **152**, Article 112272 (2021). DOI:10.1016/j.lwt.2021.112272.
7. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **43**, 3526-3530 (2006). DOI: 10.1002/anie.200503676.
8. U.T. Gonzenbach, R.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauker, *Langmuir*, **22**, 10983-10988 (2006). DOI: 10.1021/la061825a.
9. D. Exerowa, P.M. Kruglyakov, *Foam and foam films. Theory, experiment, application*. Elsevier, Amsterdam, 1998. 773 p.
10. R. Aveyard, J.H. Clint, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **91(17)**, 2681-2697 (1995). DOI: 10.1039/FT9959102681.
11. R. Aveyard, B.P. Binks, J. Clint *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102**, 503-546 (2003). DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
12. P.M. Kruglyakov, S.I. Elaneva, N.G. Vilkova, S.I. Karakashev, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **165**, 108-116 (2011). DOI:10.1016/j.cis.2011.02.003.
13. N.G. Vilkova, S.I. Elaneva, S.I. Karakashev, *Mendelev Commun.*, **22**, 227-228 (2012). DOI: 10.1016/j.mencom.2012.07.003.
14. N.G. Vilkova, S.I. Elaneva, *Izvestiya vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, **56**, 62-65 (2013).
15. N.G. Vilkova, S.I. Mishina, N.N. Mazurin, A.A. Shumkina, *Engineering Vestnik Dona*, **4**, 754-761 (2023).
16. R.K. Isler, *Chemistry of silica: solubility, polymerization, colloidal and surface properties, biochemistry*. Mir, Moscow, 1982. 416 p.

References

1. A. Taha, A. Eman, I. Amr, *Trends Food Sci. Technol.*, **105**, 363-377 (2020). DOI:10.1016/j.tifs.2020.09.024.
2. S. Tiang, L. Low, I. Ali, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **45**, Article 101046(2024) <https://doi.org/10.1016/j.coche.2024.101046>.
3. C. Yao, S. Zhao, L. Liu, Z. Liu, *Front Chem Sci Eng*, **16**, 1560-1583 (2022). DOI: 10.1007/s11705-022-2160-4.
4. G. A. Fokin, A. S. Guskov, *Regional Architecture and Construction*, **17**, 62-66 (2013).

© **Н. Г. Вилкова** – доктор химических наук, профессор кафедры Химии и физики, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, ngvilkova@mail.ru; **С. И. Мишина** – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и методики обучения химии (ХМОХ), Пензенский государственный университет (ПГУ), elancv@mail.ru; **В. Д. Гумерова** – студент кафедры ХМОХ, ПГУ, vinvip19@gmail.com; **Е. А. Рожкова** – студент кафедры ХМОХ, ПГУ, erozkova2020@gmail.com.

© **N. G. Vilkova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Department of Chemistry and Physics, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, ngvilkova@mail.ru; **S. I. Mishina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching (CMCT), Penza State University (PSU), elancv@mail.ru; **V. D. Gumerova** – Student of the CMCT department, PSU, vinvip19@gmail.com; **E. A. Rozhkova** – Student of the CMCT department, PSU, erozkova2020@gmail.com.