

Механизмы пеногасящего действия

П.М.Кругляков

Пензенский государственный архитектурно-строительный институт
440028 Пенза, ул. Титова, 28, факс (841) 262–0410

Рассмотрены гомогенный и гетерогенный механизмы пеногасящего действия. Гомогенный механизм заключается в адсорбционном вытеснении молекул пенообразователя из поверхностных слоев пенных пленок с образованием смешанных слоев пенообразователя и антивспенивателя; в этом случае пенные пленки являются неравновесными. Гетерогенный механизм разрушения пены заключается в образовании неустойчивых несимметричных водных пленок и возникновении после их прорыва сквозных «мостиков» из капель или твердых частиц антивспенивателя в пенной пленке. Показано, что наиболее важными факторами неустойчивости несимметричной пленки являются малая адсорбция пенообразователя на поверхности раздела пленок с каплями антивспенивателя и твердых частиц, а также наличие шероховатостей на твердых частицах. Пеногасящее действие твердых частиц или капель, образующих «мостики», определяется краевыми углами смачивания. Прорыв пенной пленки происходит при невозможности образования равновесного трехфазного контакта пенная пленка—антивспениватель—газ. Во многих системах одновременно действуют оба механизма разрушения пены.

Библиография — 66 ссылок.

Оглавление

I. Введение	493
II. Методы исследования и оценки пеногасящей способности веществ	495
III. Гомогенный (адсорбционный) механизм пеногашения	495
IV. Растекание антивспенивателей и эффективность пеногашения	497
V. Пеногасящее действие капель органических жидкостей	498
VI. Пеногасящее действие твердых гидрофобных частиц	500
VII. Концентрационные эффекты в процессах пеногашения	502

I. Введение

Многие производственные процессы сопровождаются пенообразованием, которое создает серьезные затруднения в проведении технологического процесса или приводит к порче получаемого продукта. Образование пены в целлюлозном и бумажном производстве, при ферментативном синтезе антибиотиков и других лекарственных препаратов, в гальваническом производстве, при крашении тканей, получении кормовых и пекарских дрожжей, томатного сока, переливании крови, перекачке и обработке буровых, котловых, промышленных и бытовых сточных вод — это лишь некоторые примеры нежелательного пенообразования.^{1,2}

Для уменьшения пенообразования принимают различные меры. Обычно технологических приемов (уменьшения захвата воздуха, изменения состава растворов или pH) оказывается недостаточно и приходится использовать различные физические (чаще всего механические) и химические способы борьбы с пенообразованием (пеногашение).

Механические пеногасители включают в себя разнообразные вращающиеся устройства (мешалки, диски, лопасти, центрифуги, сепараторы и др.); в струях воздуха, пара или

жидкости пена разрушается под действием критических напряжений и деформаций пленок или вследствие ускорения процесса синерезиса (осушения) пены. Рациональная классификация этих способов разрушения пены и методы расчета механических пеногасителей подробно рассмотрены в работе³.

К физическим способам относят разрушение пены термическими воздействиями (нагреванием, обработкой острым паром, замораживанием), электрическим током, акустическими волнами (в основном ультразвуком), вибрацией, действием α -частиц, созданием высокого капиллярного давления в пене и т.д.^{1,2,4}

Наиболее широко распространенным способом борьбы с пеной является введение в пенообразующий раствор (или в пену) специальных веществ — антивспенивателей (химическое пеногашение). С этой целью применяют жиры, масла, воски, жирные спирты, кислоты и амины, эфиры, фосфорорганические соединения (в частности, трибутилфосфат), кремнийорганические соединения (силиконовые масла), неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) с низким значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) (с числом HLB менее 6, обычно 1–3), твердые гидрофобные частицы, а также многочисленные отходы, содержащие упомянутые и другие компоненты.[†]

Одними из наиболее перспективных считают «наполненные» антивспениватели (гидрофобные частицы, чаще всего гидрофобный кремнезем, диспергированные в масле), которые могут быть эмульгированы в водной среде.

П.М.Кругляков. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Пензенского государственного архитектурно-строительного института. Область научных интересов: физико-химия пен, эмульсий, тонких жидких пленок, поверхностно-активных веществ.

До сих пор подбор антивспенивателей осуществляют в основном эмпирически с учетом целей и характера производства. Механизм действия антивспенивателей, особенно в виде отдельной фазы — капель или гидрофобных частиц — остается во многом неясным.²

По принципу действия антивспениватели можно разделить на две группы. К первой относятся вещества, которые химически взаимодействуют с пенообразователем, что приводит к образованию нерастворимых или труднорастворимых соединений. Так, при добавлении растворимых солей алюминия или кальция к пене или пенообразующему раствору натриевых или калиевых солей жирных кислот или катионных ПАВ к раствору анионных ПАВ получаются нерастворимые соединения, при этом пена разрушается или перестает образовываться. Эффективность антивспенивателя определяется в данном случае способностью связывать пенообразователь, переводя его в осадок.

Приемом, усиливающим разрушение готовой пены, является подача антивспенивателей в виде пены.² Например, пену из раствора катионного ПАВ с добавками солей кальция и алюминия подают на подлежащую разрушению пену из раствора анионных ПАВ. Недостатками антивспенивателей этой группы являются большой расход вещества и загрязнение рабочего раствора образующимися нерастворимыми соединениями. По этой причине такие антивспениватели используют очень редко.

Ко второй, более широко распространенной группе антивспенивателей относят вещества, химически не взаимодействующие с пенообразователем. Они разрушают пену или предупреждают пенообразование в результате различных физико-химических процессов, поэтому, вероятно, их нецелесообразно называть химическими пеногасителями.

Механизм действия антивспенивателей второй группы более сложен: он зависит не только от природы вещества (состава, строения и т.д.) и его концентрации, но и от состояния, в котором оно находится в пенообразующем растворе (в виде молекул или ионов или в виде отдельной фазы), и многих других факторов.

Механизм пеногасящего действия растворенных антивспенивателей будем называть далее гомогенным (или адсорбционным), а антивспенивателей, образующих отдельную фазу, — гетерогенным. Механизмы гетерогенного пеногашения в чистом виде реализуются при использовании жидких, неполярных, нерастворимых в воде углеводородов или твердых гидрофобных частиц (тефлон, гидрофобизированное стекло или кремнезем). При применении дифильных малорастворимых соединений разрушение пены может происходить в результате совместного действия гомогенного и гетерогенного механизмов пеногашения.

Антивспениватели в виде отдельной фазы (как капли чистого вещества, растворы в органических растворителях или эмульсии) используют давно.⁶ Существуют различные трактовки механизма пеногасящего действия, в том числе и гомогенная трактовка с монослойным растеканием антивспенивателя по поверхности пенных пленок и адсорбционным вытеснением молекул пенообразователя с их поверхностей, при этом капли (подобно мицеллам ПАВ) можно рассматривать лишь как поглотитель («резервуар») антивспенивателя.

Различные качественные соображения о существовании специального гетерогенного механизма пеногашения высказывались при обсуждении роли растекания капель в процессах пеногашения и при предупреждении образования оптически черных пятен в микроскопических пенных пленках.^{7,8}

Объяснение гетерогенного механизма пеногасящего действия капель на основе превращения устойчивых пенных пленок в неустойчивые водные пленки на подложке антивспенивателя из-за резкого уменьшения адсорбции пенообразователя на одной из поверхностей несимметричной пленки впервые дано в работах^{9,10}.

Другой механизм гетерогенного пеногашения предложен для гидрофобных твердых частиц.^{11,12} Позже он был подробно развит в ряде других исследований,^{13–16} причем эта трактовка стала использоваться и по отношению к жидким каплям.^{13,15,16} Сравнения различных механизмов пеногашения до сих пор не сделано.

Проблема устойчивости пен (как и других дисперсных систем) и ее регулирования (увеличения в одних системах и уменьшения в других) является центральной в коллоидной химии. Многие аспекты этой проблемы до сих пор не выяснены.^{2,17}

Пена в целом вследствие избытка поверхностной энергии — термодинамически неравновесна. Следствием этого являются самопроизвольные процессы выделения жидкости из пены (синерезис пены), диффузионного переноса газа из малых пузырьков в более крупные, разрыв пленок с локальной коалесценцией и разрушение пены в целом, т.е. разделение дисперсной системы на жидкость и газ. Однако отдельные составляющие элементы пены, в частности пленки и каналы Плато–Гиббса, могут находиться в равновесии и обладать истинной (метастабильной) устойчивостью.

Анализ этих процессов и равновесных состояний (хотя и важный для понимания механизма действия антивспенивателей) выходит за рамки данного обзора. Отдельные вопросы, касающиеся непосредственно влияния антивспенивателей на равновесие пленок или кинетику синерезиса и разрушения пены, будут рассмотрены при анализе механизмов пеногашения.

В качестве характеристик устойчивости по отношению к выделению жидкости используют скорость синерезиса пены как функцию времени или более простые параметры, например, время выделения половины исходного объема жидкости.

Основным параметром, характеризующим скорость внутреннего разрушения (агрегативную неустойчивость), является скорость уменьшения удельной поверхности пены, а разрушения пены в целом — скорость уменьшения ее объема или высоты столба (если сечение столба одинаково по высоте). Соответственно характеристиками устойчивости могут служить величины, обратные скорости внутреннего разрушения и разрушения пены в целом. Наиболее простой интегральной характеристикой устойчивости пены является время жизни всей пены или ее части.

Равновесие пенных пленок и как следствие продолжительное существование пены, с одной стороны, обеспечивается молекулярной, электростатической и близкодействующей (адсорбционной или структурной) составляющими расклинивающего давления (Π). С другой стороны, существенное влияние на скорость установления равновесий, скорость внутреннего разрушения пены (вследствие диффузии и коалесценции) и реакцию на действие различных внешних возмущений (деформаций сжатия и растяжения, изменений температуры, локальных изменений концентраций ПАВ и т.д.) оказывают различные кинетические факторы. Эти факторы обусловлены стабилизирующим действием адсорбционных слоев ПАВ и объемными свойствами раствора² — равновесной и динамической упругостью, замедлением скорости течения жидкости по пленкам и каналам Плато–Гиббса с различной степенью подвижности адсорбционных слоев, объемной и поверхностной вязкостью, электроосмотическим давлением, — а также другими свойствами, объединяемыми понятием структурно-механического барьера.¹⁸

Внешние физические воздействия (изменение температуры, повышение капиллярного давления, облучение потоком α -частиц и т.д.) приводят к изменению скорости упомянутых процессов и нарушению равновесий. Изучение механизма таких воздействий помогает лучше понять природу кинетических процессов и равновесных состояний и целенаправленно регулировать устойчивость пены.

Очень результативным для исследования различных физико-химических процессов и равновесий в пене оказался метод создания больших перепадов давления в жидкой фазе пены и соответствующих им капиллярного (P_c) и расклинивающего давления в пенных пленках.^{2, 19, 20} Этот метод заключается в том, что пена приводится в контакт с пористой гидрофильной перегородкой, под которой создается пониженное (по сравнению с атмосферным) давление, не превышающее капиллярного давления пор перегородки. При этом из пены вытекает только жидкость, но не газ. Этот вид внешнего воздействия является наиболее «естественным» для пены, поскольку некоторое пониженное давление в каналах Плато–Гиббса — необходимое условие для получения любой полиэдрической пены. Регулируя величину перепада давлений, можно понижать положительную составляющую расклинивающего давления на величину $\Pi - P_c$.

Сравнение свойств микроскопических пенных пленок и пленок в реальной пене показало, что поведение пленок в пене и их ответная реакция на внешние воздействия являются более сложными, чем в модельных пленках. Это связано как с различием в кинетике протекания разнообразных процессов в пене и с влиянием размеров пленок, так и с существованием «коллективных эффектов», возникающих в результате передачи возмущений от прорыва отдельных пленок соседним пленкам и пузырькам.^{19, 20} Обзор различных факторов стабилизации реальной пены дан в монографии².

II. Методы исследования и оценки пеногасящей способности веществ

Известны различные способы применения антивспенивателей. Их можно вводить в рабочую среду (пенящийся раствор) заранее для предотвращения нежелательного пенообразования в чистом виде или в виде растворов и дисперсий твердых частиц в органических растворителях (керосине, скипидаре, вазелиновом масле), а также в виде эмульсий различного состава. Иногда антивспениватели вводят непосредственно в пену. Эффективность антивспенивателей при этом неодинакова.^{1, 2}

В связи с этим при оценке пеногасящей способности антивспенивателей необходимо различать их эффективность при разрушении уже образовавшейся пены (собственно при пеногашении) и при предупреждении пенообразования в процессе вспенивания. Обычно вещества, эффективные при предупреждении пенообразования, одновременно хорошо разрушают и готовую пену. В то же время многие антивспениватели, эффективно разрушающие пену, при попадании в раствор становятся малоэффективными и не предупреждают образования пены. Например, при добавлении капель бутанола и силиконового масла к пене из 0.024%-ного раствора сапонины пена быстро разрушается.^{21, 22} Однако последующее встряхивание раствора с бутанолом приводит вновь к обильному пенообразованию, причем образующаяся пена устойчива. Напротив, встряхивание раствора, содержащего каплю силиконового антивспенивателя, не вызывает пенообразования.

Для оценки пеногасящей способности веществ применяют различные методы. При изучении механизма пеногашения и предупреждения пенообразования очень важна разносторонняя качественная оценка пеногасящего действия, которая чаще всего проводится на основе наблюдения за поведением модельной пенной пленки (обычно макроскопической) при нанесении на нее капли антивспенивателя.^{23, 24} Она может включать в себя наблюдение за особенностями поведения пены или пенной пленки после введения антивспенивателя (характер и скорость утончения, время жизни и др.) и поведения антивспенивателя (вид растекания, дробление, образование «мостиков» и т.д.). Пленку получают вытягиванием рамок различного размера (например, 2×1.5 см) или колец (диаметром 6–10 мм). На нее наносят

каплю исследуемого вещества или гидрофобную частицу и прикасаются иглой, смоченной антивспенивателем. Пленку получают также из раствора, содержащего антивспениватель,^{13, 14} и наблюдают за характером и скоростью ее утончения и разрушения.

Подобные наблюдения проводят и при добавлении капли антивспенивателя непосредственно к исследуемой пене сразу после ее получения или через некоторое время (например, через 2 или 20 мин) либо к раствору, на поверхности которого получены «островки» пенных пузырьков.⁷ Это дает возможность сделать выводы о механизме пеногашения (гомогенный или гетерогенный), скорости разрушения пены, роли растекания антивспенивателя, влиянии растворителей на пеногасящее действие и т.д.

Еще одним методом исследования пеногасящей способности, полезным для выяснения механизма пеногашения, является изучение подавления образования оптически черных пятен в микроскопических пенных пленках под действием добавок антивспенивателя.^{8, 9} Этот метод базируется на том, что резкий переход к пленкам с высокой устойчивостью при повышении концентрации пенообразователя связан с возникновением черных пятен в микроскопических пенных пленках.²

Чтобы пленка оставалась устойчивой, после добавления антивспенивателей, т. е. для того, чтобы возникали черные пятна, требуется увеличить концентрацию пенообразователя. И наоборот, при увеличении концентрации пенообразователя происходит увеличение концентрации антивспенивателя, необходимой для подавления образования черных пятен. Сравнение отношения концентрации антивспенивателя и концентрации пенообразователя черных пятен позволяет найти меру пеногасящей способности. Впервые такая методика оценки эффективности антивспенивателей была предложена в работе²⁵.

Для получения количественных характеристик пеногасящей способности используют прямое или косвенное определение уменьшения устойчивости пены (времени жизни) или уменьшения ее объема под действием определенной дозы антивспенивателя. Эти характеристики получают чаще всего исходя из среднего времени жизни пены или относительного (по сравнению с пеной без добавок) времени жизни пены в присутствии антивспенивателя.^{1, 2} Эффективность веществ по отношению к предупреждению пенообразования часто оценивают по уменьшению скорости пенообразования при постоянной подаче газа, по уменьшению высоты столба пены по сравнению с высотой пены, не содержащей антивспенивателя, и т.д.^{1, 2}

Для производственных целей пеногасящую способность (например, уменьшение объема пены) относят к единице объема или массы антивспенивателя, иногда расход антивспенивателя сравнивают с расходом эталонного вещества.^{1, 2} Наиболее полная оценка пеногасящей способности должна учитывать не только эффективность вещества при различных способах его применения, но и влияние длительности действия (так как при контакте с раствором эффективность обычно сильно падает), а также влияние растворителя, вида и концентрации пенообразователя.

III. Гомогенный (адсорбционный) механизм пеногашения

Любое уменьшение времени жизни пены при изменении состава раствора можно рассматривать как проявление пеногасящего действия, и в этом смысле этот процесс можно рассматривать как часть проблемы устойчивости пен. Однако пеногашением принято считать быстрое разрушение пены под действием специальных добавок, а такой процесс и вызывающие его механизмы представляют собой особую теоретическую и прикладную задачу коллоидной химии. В настоящее время трудно предсказать теоретически

скорость разрушения пены даже в наиболее простых системах, например в пенах, для которых известны тип пенных пленок, внутреннее строение и капиллярное (расклинивающее) давление, определяющее толщину пленок в отсутствие антивспенивателя. С этим обстоятельством связана одна из главных причин того, что механизмы пеногасящего действия до сих пор до конца не выяснены. Кроме того, пеногашение обусловлено многими факторами, от которых зависит и эффективность антивспенивателей.

Один из возможных механизмов действия антивспенивателя — адсорбционное вытеснение (полное или частичное) молекул пенообразователя с поверхностей раздела пенных пленок и образование смешанных адсорбционных слоев, которые обладают плохой стабилизирующей способностью.

Идея адсорбционного механизма пеногашения была высказана еще в работах Квинке для объяснения разрушения пены на пиве парами эфира.¹ Эта идея весьма распространена и применяется для объяснения пеногашения и деэмульгирования,^{1, 4, 26, 27} хотя специальные исследования с целью подтверждения и детализации адсорбционного механизма практически не проводились.

Как отмечалось выше, в большинстве работ изучали процесс разрушения пены под действием антивспенивателей, вводимых в пену или пенообразующий раствор в виде капель чистого пеногасителя или раствора в органических растворителях, не смешивающихся с водой, или непосредственно в виде эмульсий. При этом по факту растекания антивспенивателя по пенообразующему раствору (при положительном коэффициенте растекания или при положительном давлении растекания) нельзя сделать однозначного вывода о механизме пеногашения: оно может быть как гомогенным, так и гетерогенным.

Единственно надежным доказательством гомогенного механизма пеногашения служат результаты прямого исследования уменьшения устойчивости пен в пенообразующих системах, содержащих антивспениватель в количестве, не превышающем растворимость (истинную или коллоидную в виде солнобилизата).

О разрушении пены этиловым спиртом было известно еще Плато. Но пеногасящая способность спирта мала: для полного предупреждения пенообразования требуется концентрация ~25%. При такой большой концентрации сильно изменяются свойства растворителя (смеси воды и спирта).

В работе²⁸ изучали предупреждение пенообразования и разрушение пены, полученной из раствора додецилсульфата натрия (DDSNa), в условиях, когда после введения антивспенивателей (всего 19 видов) было точно известно, что система гомогенна или гетерогенна. В некоторых гомогенных системах (этилацетат, олеиновая кислота) при предупреждении пенообразования не наблюдалось практически никакого уменьшения объема пены и устойчивости, а когда система становилась гетерогенной, наблюдали заметное подавление пенообразования.

Для других гомогенных систем (фенол, амиловый и бутиловый спирты, масляная кислота, этиловый эфир и триэтилфосфат) характерно почти полное предупреждение пенообразования в гомогенной области (высота пены при введении антивспенивателя после 10 мин не превышала 0.4–0.5 см по сравнению с высотой пены, равной 10 см, в водном растворе DDSNa без добавок). Это однозначно подтверждает гомогенный механизм пеногашения.

В работе²⁹ проведено сравнение пеногасящей способности хорошо растворимых антивспенивателей — низших предельных спиртов в широком интервале концентраций, включая область перехода от гомогенной системы к гетерогенной. Эффективность антивспенивателей оценивали по способности предупреждать пенообразование.

Зависимость уменьшения времени жизни пены от концентрации антивспенивателя для нескольких пенообразователей приведена на рис. 1.

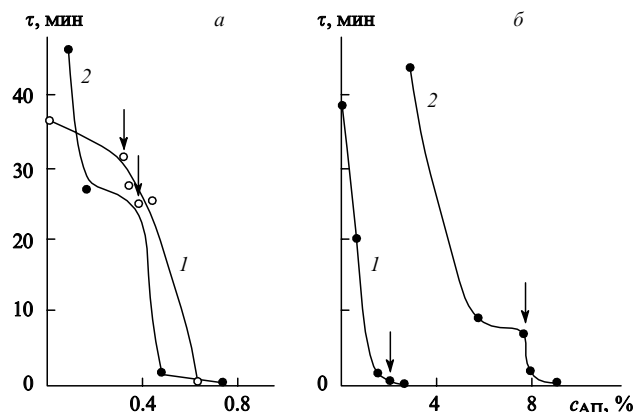


Рис. 1. Зависимость времени жизни пены от концентрации антивспенивателя.

Пенообразователь: а — $5 \cdot 10^{-1}$ М DDSNa + 0.4 М NaCl + гексиловый спирт (1); 0.1% ОП-10 + 0.1 М KCl + гексиловый спирт (2); б — $5 \cdot 10^{-5}$ М DDSNa + 0.4 М NaCl + изовалериановая кислота (1); $2.5 \cdot 10^{-4}$ М DDSNa + 0.4 М NaCl + бутиловый спирт (2). Предельная растворимость антивспенивателей отмечена стрелками

Сравнение устойчивости пен в гомогенной области показало, что для уменьшения времени жизни пены до одного и того же значения, например до 20 мин, бутилового спирта требуется в $\sim 10 \div 30$ раз больше, чем гексилового (в зависимости от природы и концентрации пенообразователя). Это означает, что для низших гомологов спиртов пеногасящая способность примерно прямо пропорциональна поверхностной активности спирта. По правилу Траубе поверхностная активность при переходе от бутилового к гексиловому спирту возрастает в 12 раз.³⁰ Наиболее эффективное подавление пенообразования в гомогенной области наблюдалось в растворе сапонины, что, вероятно, связано с его наименьшей поверхностной активностью и с плохой стабилизирующей способностью смешанных адсорбционных слоев. Эти результаты, по крайней мере качественно, подтверждают, что в данных гомогенных системах пеногасящая способность антивспенивателя определяется его адсорбционной способностью, причем в ряде систем (DDSNa—изовалериановая кислота, ОП-10[†] — бутиловый спирт) при достижении концентрации, соответствующей пределу растворимости (насыщения), наблюдается практически полное подавление пенообразования. Однако в других системах, например DDSNa—гексиловый спирт, ОП-10 (0.1%)—трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ) и во всех случаях использования высших гомологов спиртов^{29, 31} к моменту насыщения еще сохраняется значительная устойчивость пены (время жизни составляет 10–25 мин), но последующее увеличение концентрации спиртов и переход к гетерогенной области приводят к полному разрушению пены и предупреждению пенообразования.

Убедительные доказательства недостаточности адсорбционного вытеснения пенообразователя при пеногашении получены также в исследованиях подавления образования черных пятен в микроскопических пенных пленках добавками жирных спиртов и кислот.^{8, 9} Экспериментально показано,^{8, 9} что этот эффект (т.е. превращение пенных пленок в неустойчивые) наступал во всех исследованных системах лишь при достижении предельной растворимости антивспенивателя в растворе пенообразователя. Эти и упомянутые ранее результаты^{23, 28} свидетельствуют о возможности существования других механизмов пеногасящего действия, отличных от

[†] Технический оксипропилированный алкилфенол с 10 оксипропильными группами.

адсорбционно-вытеснительного, связанных с появлением новой фазы. В ряде систем (например, смесь сапонины и мыла) пеногашение можно объяснить в рамках гомогенного механизма, но в более сложной специфической форме,³² с учетом химического взаимодействия.²

При гомогенном механизме пеногашения действие анти-вспенивателя сводится главным образом к изменению свойств адсорбционных слоев пенной пленки, скорости адсорбции,^{26,33} упругости, поверхностной вязкости^{26,34} и положительной составляющей расклинивающего давления. Иногда антивспениватели косвенно влияют на изменение поверхностных свойств пенных пленок через изменение растворимости пенообразователя или его критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Так, в работах^{35,36} установлено, что добавки 2-этилгексанола, ТБФ и тетрадеканола повышали ККМ пенообразователя (олеата натрия, DDSNa и др.) и соответственно уменьшали поверхностную активность.

Росс и Юнг³⁷ разделили все антивспениватели на две группы: первые (например, ТБФ) в основном ускоряют синерезис пен вследствие уменьшения поверхностной вязкости и эластичности, вторые (например, изобутилкарбинол) увеличивают критическую толщину пленок, точнее, превращают метастабильные пенные пленки в неустойчивые, прорывающиеся при некоторой критической толщине (в соответствии с теорией,[†] см. подробнее работу²).

IV. Растекание антивспенивателей и эффективность пеногашения

Часто антивспениватели растекаются по поверхности пенообразующего раствора (и пенных пленок из этого раствора), гася пену, поэтому многие исследователи объясняют пеногашающее действие растеканием.^{2,21,25} Левитон и Лейтон³⁸ одними из первых связали эффективность антивспенивателя с давлением растекания. Росс с соавт.,^{35,37,39} наиболее подробно изучавший влияние растекания на пеногашение, пришел к выводу, что существует несколько видов воздействия растекающегося вещества на устойчивость пленок пены.

Первый вид воздействия — образование полимолекулярной растекающейся пленки. Условием полимолекулярного растекания является положительное значение начального коэффициента растекания ($S_{B/A}$):[‡]

$$S_{B/A} = \sigma_A - \sigma_{AB} - \sigma_B, \quad (1)$$

где σ_A , σ_B — поверхностное натяжение пенообразующего раствора А и поверхностное натяжение антивспенивателя В; σ_{AB} — межфазное натяжение между А и В.

Быстрое растекание органической пленки по поверхности воды обычно наблюдается, когда эта жидкость имеет низкое поверхностное и межфазное натяжение. Значения $S_{B/A}$, рассчитанные по формуле (1) для нескольких типичных антивспенивателей с положительным начальным значением $S_{B/A}$ на поверхности пенообразующих растворов, приведены в табл. 1.

Через некоторое время после добавления антивспенивателя жидкости взаимонасыщаются (по крайней мере в тонком слое), и значения σ_A и σ_{AB} изменяются до равновесных (σ'_A и σ'_{AB}), а равновесный коэффициент растекания $S'_{B/A}$ становится отрицательным. Таким образом, при положительном $S_{B/A}$ жидкость растекается в виде полимолекулярной пленки, и вскоре после насыщения основная часть вещества принимает форму линзы, а остальная часть находится в виде насыщенного монослоя.

[†] См. A.Scheludko, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **1**, 391 (1967); A.Vrij, *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 23 (1966).

[‡] Аналогичное условие для гипотетической пленки конденсированных паров эфира использовалось еще Квинке как условие вытеснения пенообразователя антивспенивателем.⁴

Таблица 1. Начальные коэффициенты растекания^{7,31}

Антивспениватель	Поверхностное на- тяжение антивспе- нивателя, мН · м ⁻¹	Пенообразующий раствор	
		I	II
<i>Спирты</i>			
Бутиловый спирт	24.6	3.0	4.7
Гексиловый спирт	25.3	1.1	1.7
<i>Кремнийорганические соединения</i>			
Полиметилсилоксан ПМС-200	20.4	4.8	3.5
Полигидросилокса- новая жидкость ПГЖ-891	20.2	6.3	6.9

Примечание. I — $\sigma_A = 28.5$ мН · м⁻¹; 1%-ный раствор сульфонола (технический алкиларилсульфонат) + 0.1% карбоксиметилцеллюлозы; II — $\sigma_A = 31.0$ мН · м⁻¹; 1%-ный раствор ОП-10.

Характерная форма линзы приведена на рис. 2. Форма таких линз и условие равновесия изучались в ряде работ (см., например,⁴⁰).

При равновесии в соответствии с уравнением Неймана

$$\sigma'_A \cos \gamma = \sigma'_B \cos \beta + \sigma'_{AB} \cos \alpha. \quad (2)$$

Угол γ обычно очень мал, и им можно пренебречь в расчетах равновесий. Линзу можно представить в виде двух сферических сегментов объемом V_α и V_β . Объем сегмента составляет

$$V = \pi \left(r - \frac{h}{3} \right) h^2, \quad (3)$$

где h — высота сегмента, r — радиус кривизны.

Кроме того, радиусы кривизны верхнего (r_β) и нижнего (r_α) сегментов связаны между собой уравнением Лапласа

$$r_\beta = r_\alpha \frac{\sigma'_B}{\sigma'_{AB}}. \quad (4)$$

В табл. 2 приведены значения углов α и β для линз, плавающих на поверхности воды.^{41,42}

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что значения σ'_A и σ'_B в спиртовых системах близки. Таким образом, углы α и β в типичных пеногасящих системах (см. табл. 1) будут такими же, как для спиртов на поверхности воды (табл. 2). Эти значения углов можно использовать для предсказания поведения пленки (прорыв или равновесие) с линзой, перекрывающей пленку.

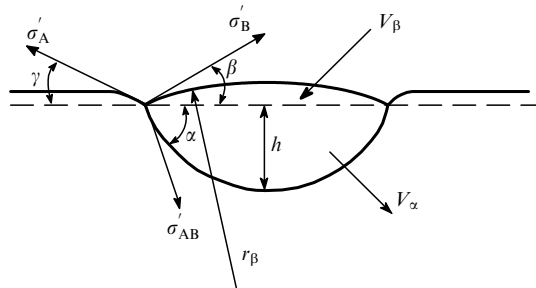


Рис. 2. Профиль линзы органической жидкости на воде (см. пояснения в тексте)

Таблица 2. Значения поверхностных и межфазных натяжений, а также краевых углов для линз, плавающих на поверхности воды

Вещество	σ'_A	σ'_B	σ'_{AB}	α	β
	мН · м ⁻¹			град	
Бензол	62.3	28.8	35	6	7.3
Хлороформ	59.4	27.1	32.6	4.7	5.7
Гептиловый спирт	28.5	26.8	7.7	67	16
Октиловый спирт	28.8	26.2	8	70.5	16.7

Второй вид воздействия — мономолекулярное растекание, эквивалентное адсорбционному проникновению молекул антивспенивателя в поверхностный слой пенообразователя. Необходимым условием мономолекулярного растекания является положительная величина поверхностного давления⁴⁰

$$\pi_{BA}^0 = \sigma_A - \sigma'_A = RT \int_{P(\Gamma=0)}^{P_0(\Gamma_\infty)} \Gamma \ln p, \quad (5)$$

где Γ — адсорбция вещества В; Γ_∞ — предельная адсорбция В; p — давление насыщенного пара В при отрицательном начальном коэффициенте растекания $S_{B/A} < 0$.

Поверхностное давление может быть также определено по разности полуначального ($\sigma'_{B/A}$) и конечного (равновесного $\sigma''_{B/A}$) коэффициентов растекания⁴⁰

$$\pi_{B/A}^0 = \sigma'_{B/A} - \sigma''_{B/A}. \quad (6)$$

По данным Росса, наиболее эффективным для разрушения пены является полимолекулярное растекание, хотя механизм воздействия такой пленки Россом не раскрывается. Среди многочисленных систем, исследованных Россом с соавт.,^{21, 37, 39} Робинсоном и Вудом,⁴³ а также Пэттлом,⁴⁴ очень многие оказались эффективными пеногасителями, для которых выполняются условия $S_{B/A} < 0$ и $\pi_{B/A}^0 < 0$ (см., например, табл. 3, 1 и 6 соответственно в статьях^{37, 39, 43}).

Эффективное разрушение пены при $S_{B/A} < 0$ отмечалось и в более поздних исследованиях.^{7, 13, 45}

Возможность прямого получения устойчивых водных пленок на подложке некоторых антивспенивателей⁹ показывает, что условие полимолекулярного растекания само по себе не является ни необходимым, ни достаточным для пеногасящего действия.

Тем не менее Росс в более поздней работе⁴⁶ и ряд других исследователей (см., например,^{47, 48}) продолжают считать пеногасящее действие в гетерогенных системах вследствие полимолекулярного растекания и предлагают использовать условие $S_{B/A} > 0$ в качестве основного критерия для подбора эффективных антивспенивателей. Поэтому целесообразно рассмотреть подробнее роль растекания антивспенивателей при предупреждении пенообразования и пеногашении.

В работе⁷ изучено пеногасящее действие жирных спиртов, кислот и полисилоксанов в двух пенообразующих системах с большой концентрацией ПАВ (0.1% ОП-10 и 1% сульфола) при точном контроле растекания. Пеногасящая способность оценивалась как по скорости разрушения пены, так и по способности предупреждать пенообразование. Критерием полимолекулярного растекания служило условие $S_{B/A} > 0$, а мономолекулярного растекания — $\pi_{B/A}^0 > 0$ при $S_{B/A} < 0$, кроме того, для прямого контроля растекания использовали веса Вильгельми.

Эффективное пеногасящее действие наблюдалось и при полимолекулярном (гексиловый спирт, ПГЖ-891) и мономолекулярном (гептиловый, дециловый спирты в обеих систе-

мах, энантовая и каприловая кислоты в растворе сульфола) растекании, а также в отсутствие любого растекания (каприловая и пеларгоновая кислоты). Неполлярный полисилоксан ПМС-200 (без наполнителя) с большим положительным коэффициентом растекания обладает весьма малой пеногасящей способностью.

В других экспериментах⁷ наблюдали за влиянием капель антивспенивателя на разрушение «островков» пены на поверхности раствора. Установлено, что только прямой контакт капель антивспенивателя с пузырьками приводит к эффективному разрушению пены. Отмечается, что полимолекулярное растекание полисилоксана ПГЖ-891 завершается дроблением его пленки на мелкие капельки, что является важным фактором, увеличивающим эффективность антивспенивателя.

Для дисперсий твердых стеариновой и пальмитиновой кислот¹³ и триалкилмеламина⁴⁹ также доказано, что их пеногасящие способности не обусловлены растеканием.

По результатам исследований^{7, 13, 45, 49} можно сделать вывод, что эффективное действие антивспенивателей в гетерогенных системах не связано с какой-либо формой растекания, и объяснение частого совпадения положительных значений $S_{B/A}$ и $\pi_{B/A}^0$ с эффективным пеногашением можно, вероятно, найти, сравнив эти условия с условием неустойчивости несимметричных водных пленок.

Еще одним условием, необходимым для проявления пеногасящих свойств, считают^{26, 43} положительное значение так называемого коэффициента разрушения R , при котором, по мнению авторов работы⁴³, происходит проникновение капель антивспенивателя в пенную пленку между пузырьками. Положительный коэффициент разрушения равен⁴³

$$R = \sigma_A - \sigma_B + \sigma_{AB} = -(\sigma_B - \sigma_A - \sigma_{AB}) > 0. \quad (7)$$

Как видно, R является отрицательным коэффициентом растекания пенообразующего раствора по антивспенивателю, т.е. условие (7) является условием несмачивания В раствором А ($S_{A/B} < 0$). Условие (7) в виде отрицательного коэффициента растекания $S_{A/B}$ описывает⁵⁰ еще один возможный механизм пеногашения, в котором несмачивание рассматривается как условие неустойчивости водной пленки.

Однако из анализа устойчивости несимметричных пленок⁵¹ известно, что для выполнения термодинамического условия (7) достаточно для неустойчивости водной пленки на подложке антивспенивателя. При этом возможно получение долгоживущих метастабильных водных пленок на подложке антивспенивателя, стабилизированных адсорбционными слоями ПАВ (аналогично устойчивым пенным пленкам). Поэтому возможности эффективного пеногашения следует искать в условиях неустойчивости метастабильных пленок.

V. Пеногасящее действие капель органических жидкостей

Различные малорастворимые в воде органические жидкости при контакте с пеной заметно уменьшают ее устойчивость,^{28, 45, 48, 50, 52}

При пенообразовании в присутствии капель органической фазы, не смешивающейся с водным раствором, могут возникать несимметричные водные пленки, ограниченные с одной стороны газовой средой, с другой — фазой антивспенивателя. Такие водные пленки на подложке антивспенивателя могут получаться в процессе утончения пенных пленок, если раствор пенообразователя содержит капли антивспенивателя в виде эмульсии (рис. 3), а также при распылении раствора антивспенивателя в виде аэрозоля над пеной или при растекании его по поверхности пленок и при прорыве пленок, содержащих капли антивспенивателя. Образованию несимметричной пленки из пенной пленки, содержащей капли органической жидкости, в значительной мере способ-

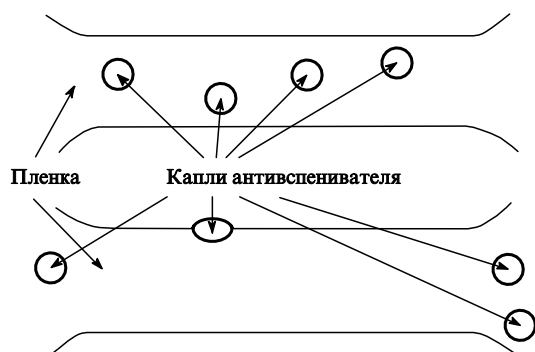


Рис. 3. Схема, поясняющая образование несимметричных пленок

ствует отсутствие заряда на каплях, большая концентрация дисперсной фазы и другие условия, влияющие на гетерокоагуляцию.

Несимметричная пленка (пленка на подложке антивспенивателя) может быть частью пенной пленки, или может быть полностью ограничена с одной стороны органической фазой, как при полимолекулярном растекании антивспенивателя по пленке. Если образующаяся несимметричная пленка при всех толщинах неравновесна и прорывается при некоторой критической толщине, ее прорыв приводит к разрушению всей пенной пленки, частью которой она была. Если же несимметричная пленка при некоторой толщине (h) достигает равновесия, ее влияние на устойчивость пенной пленки будет зависеть от высоты барьера на изотерме расклинивающего давления $\Pi(h)$. При одинаковой высоте барьера время жизни пенной пленки останется, очевидно, практически неизменным. Однако чаще всего в присутствии капель антивспенивателя происходит снижение концентрации пенообразователя в водной фазе вследствие экстракции его капельками органической жидкости и дополнительной адсорбции на каплях. Адсорбция ПАВ на поверхности раздела вода—антивспениватель, как правило, значительно меньше, чем на поверхности вода—газ, так что энергетический барьер отталкивания, создаваемый взаимодействием адсорбционных слоев пенообразователя на поверхности вода—антивспениватель и вода—газ существенно понижен по сравнению с таковым в двухсторонней пленке с адсорбционными слоями на поверхности вода—воздух. Таким образом, и в этом случае антивспениватель уже будет обладать определенной пеногасящей способностью.

Анализ условий устойчивости показывает, что водные пленки на подложке органической фазы термодинамически неустойчивы.^{4,51} Метастабильные несимметричные водные пленки могут быть получены при определенных условиях, когда адсорбционная (Π_{ads}) или электростатическая (Π_{el}) составляющие расклинивающего давления, возникающие в процессе утончения пленки, превышают в некотором диапазоне толщин молекулярное притяжение Π_{vw} (см.⁵¹)

$$\Pi_{\text{el}} + \Pi_{\text{ads}} > \Pi_{\text{vw}}.$$

Впервые модельные пленки такого типа были получены из раствора неионогенного ПАВ — 20-окситилированного нонилфенола (NP-20, концентрация $(1-5) \cdot 10^{-2} \%$) с добавками сульфата магния на подложке циклогексана.⁵³ Здесь, как и в случае пенных и эмульсионных пленок, в зависимости от концентрации электролита получались два вида равновесных пленок: обычные и ньютоновские черные пленки.

В таких пленках минимальная концентрация ПАВ (c_{st}), необходимая для получения устойчивых пленок (время жизни более 10 мин), сильно зависит от полярности органической фазы (табл. 3).

Таблица 3. Концентрация ПАВ, обеспечивающая получение устойчивых водных пленок на поверхности органических жидкостей⁹

Органическая фаза	Концентрация ПАВ $\cdot 10^3$, %	
	ОП-10	сапонин
<i>n</i> -Декан	—	4
Бензол	3	3
Дециловый спирт	4	2
Гептиловый спирт	7	8
Бутиловый спирт	Пленки неустойчивы	

Примечание. Приведена минимальная концентрация ПАВ, при которой получались тонкие (серые) пленки со временем жизни не менее 10 мин.

В случае неполярной органической фазы c_{st} не очень сильно отличается от минимальной концентрации, необходимой для получения устойчивой пенной пленки, т.е. концентрации образования черных пятен c_{bl} ($c_{\text{bl}} \approx c_{\text{st}}$). Например, для раствора сапона $c_{\text{bl}} = 7 \cdot 10^{-4} \%$, а для раствора ОП-10 — $c_{\text{bl}} = 1.2 \cdot 10^{-4} \%$. Это означает, что эффективное разрушение пены неполярными углеводородами из-за образования неустойчивых пленок возможно только при очень малых концентрациях пенообразователя (менее 0.003–0.004% для сапона и ОП-10). При более высоких концентрациях пенообразователя пеногасящая способность антивспенивателя обусловлена небольшим снижением энергетического барьера и некоторыми кинетическими факторами (например, дополнительной адсорбцией).

Время жизни пены на органической подложке сильно уменьшается при создании пониженного давления в каналах Платто—Гиббса вследствие понижения барьера сил отталкивания на величину $\Pi - \Delta P$ (где ΔP — понижение давления в каналах).^{2,54} Для спиртов различие между c_{bl} пенной пленки без добавок и с добавками антивспенивателя становится существенным, а на подложке низших спиртов получить устойчивые водные пленки вообще не удается вследствие резкого уменьшения адсорбции пенообразователя на поверхности раздела вода—антивспениватель (см. табл. 3).

Наиболее простой механизм действия антивспенивателя (с безбарьерным прорывом, когда несимметричная пленка при всех толщинах неравновесна) реализуется при использовании сильно полярных органических жидкостей с большим сродством W_A к водной среде

$$W_A = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}.$$

В этом случае на поверхности раздела вода—антивспениватель адсорбция пенообразователя невозможна (или очень мала) во всем диапазоне концентраций до ККМ включительно, поскольку в таких системах

$$\sigma_{AB}^0 \approx \sigma_{AB} \approx 0, \quad (8)$$

где σ_{AB}^0 — межфазное натяжение на поверхности антивспенивателя с водой; σ_{AB} — то же на поверхности раздела с водным раствором пенообразователя.

Малая адсорбция пенообразователя на поверхности вода—антивспениватель имеет место в различных пенообразующих системах,¹⁰ где в качестве антивспенивателей используются низшие спирты (пропиловый и бутиловый), концентрации которых превышают их растворимость, и $\sigma_{AB}^0 \sim 0$.

Такой же гетерогенный механизм разрушения пены с образованием неустойчивых пленок на подложке реализуется при подаче пены на сильно полярные жидкости (частично или полностью растворимые в воде): низшие спирты и кислоты, кетоны, эфиры и т.д.⁴⁵ Лимитирующую

стадию скорости разрушения здесь могут определять различные кинетические факторы (всасывание органической жидкости в пену, скорость растворения ее в воде и т.д.), но неустойчивость пленок обусловлена резким снижением или полной потерей поверхностной активности пенообразователя на поверхности раздела вода—антивспениватель.⁴⁵

В работах^{2,9,10,55} описан гетерогенный механизм пеногашения капель. Вторая стадия разрушения пенной пленки после прорыва несимметричной пленки и появления двусторонней (симметричной) линзы антивспенивателя внутри пенной пленки не рассматривалась, поскольку неустойчивость такой системы считалась очевидной.

На рис. 4 показано возможное поведение линзы антивспенивателя после прорыва несимметричной пленки. Видно, что в случае сохранения линзоподобной формы капля вследствие неравенства

$$\sigma'_B \cos \beta < \sigma'_A + \sigma'_{AB} \cos \alpha$$

будет непрерывно растягиваться, превращаясь в плоскую пленку вещества В. Не достигая механического равновесия, пленка вещества В и пенная пленка будут прорываться. Если же капля после прорыва несимметричной пленки быстро примет форму, близкую к сферической, то в условиях временного локального механического равновесия капля—пленка, пенная пленка образует выпуклый мениск с повышенным капиллярным давлением в нем. Вытекание жидкости из мениска приведет к дальнейшему быстрому сближению поверхностей пенной пленки капли, вплоть до их соприкосновения и отрыва (соскальзывания) пенной пленки от капли и ее исчезновения. На неустойчивость жидких капель «мостиков» внутри пенной пленки указывается и в работе Гаррета¹².

Разрушение пены дифильными антивспенивателями вследствие их поверхностной активности на поверхности вода—воздух происходит при совместном действии двух механизмов — гомогенного (адсорбционного вытеснения) и гетерогенного. В этом еще одна из причин большей эффективности дифильных антивспенивателей по сравнению с неполярными жидкостями.

Выделить и оценить вклад гетерогенного механизма при разрушении пены в таких системах можно только при количественном исследовании зависимости пеногасящей способности антивспенивателя от его концентрации при переходе от гомогенной системы к гетерогенной.²⁹ Обычно вклад гетерогенного механизма повышается при больших

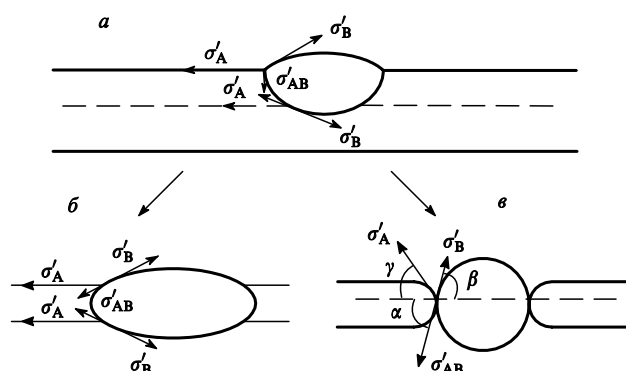


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая поведение линзы антивспенивателя при образовании «мостика» в пенной пленке.

а — начальная стадия после прорыва несимметричной пленки (вторая сторона пленки показана пунктиром); б — растяжение линзы при сохранении начальной формы; в — образование мениска с выпуклой формой около капли антивспенивателя при его сферической форме

концентрациях ПАВ, когда гомогенный механизм оказывается малоэффективным.

На основе механизма гетерогенного пеногашения удалось объяснить ряд важных особенностей пенообразования и пеногашения в гетерогенных системах:^{2,55,56} зависимость устойчивости пен из растворов неионогенных ПАВ от температуры в области температуры их помутнения, влияние растворителей на пеногасящую способность антивспенивателей, когда они используются в виде растворов и, в особенности, инверсию пеногасящей способности в ряду жирных спиртов.¹⁰

VI. Пеногасящее действие твердых гидрофобных частиц

В работе Курцендорфера⁴⁹ сообщалось, что частицы твердого триалкилмеламина в растворе алкилбензолсульфоната, попадая на поверхности пленок, приводят к их быстрому прорыву, причем это не связано с образованием смешанных слоев молекул триалкилмеламина и сульфоната (с адсорбционным механизмом вытеснения).

В статье⁵⁷ также сообщалось, что распыленные гидрофобизированные частицы кремнезема, попадающие в пену, приводят к быстрому разрушению пленок тех пузырьков, которые соприкасаются с частицами. Позже Гаррет¹¹ показал, что химически инертные частицы диспергированного тефлона размером 5–40 мкм при контакте с пеной действуют как эффективный антивспениватель. Он объяснил их пеногасящие свойства возникновением сквозных гидрофобных «мостиков» из таких частиц и их несмачиванием. Образование «мостиков» с последующим прорывом пленки около гидрофобных частиц (гидрофобизированные стеклянные шарики, сульфид свинца и т.д.) было продемонстрировано Дипенаром⁵⁸ с использованием высокоскоростной киносъемки.

Позже изучение влияния гидрофобных частиц на устойчивость пен из водных растворов ПАВ были продолжены другими исследователями.^{12–16} Рассмотрено влияние способа пенообразования, агрегатного состояния частиц и их формы на эффективность разрушения пены, а также исследовано совместное действие твердых и жидких частиц. В опытах Гаррета¹¹ пену получали встряхиванием в цилиндре объемом 250 мл в течение 15 с из растворов ПАВ различных типов (6-оксизетилированный тетрадециловый спирт, тетрадецилтриметиламмонийбромид и DDSNa). Краевые углы трехфазного контакта (θ), измеренные на пластинке, смоченной водой, составили: $\theta = 108 + 5^\circ$ (угол натекания) и $\theta = 97 + 5^\circ$ (угол оттекания). Объем пены в присутствии частиц тефлона (40 мг на 50 мл раствора) уменьшался в 2 раза, а при малых концентрациях ПАВ пена вообще не получалась.

Гаррет¹¹ дал термодинамическое обоснование критическому значению краевого угла, при котором происходит самопроизвольный прорыв пленки вследствие образования «мостика» из гидрофобной частицы между обеими поверхностями пенной пленки и последующего «соскальзывания» (отрыва) менисков с частиц.

Анализ Гаррета базировался на расчете изменения энергии Гельмгольца при переходе частицы из неполностью или полностью смоченного (погруженного в жидкость) состояния в состояние, когда пенная пленка полностью не смачивает эллиптическую частицу, образуя на частице точечный контакт. Улучшенная, более реалистическая модель прорыва вследствие несмачивания частицы развита в работе¹⁴.

Механизм прорыва пенной пленки гидрофобными частицами поясняет схема, представленная на рис. 5. Если в растворе ПАВ имеются плохо смачиваемые частицы, то одна (или несколько) из них может оказаться на поверхности (флотируется поверхностью), где она быстро ориентируется, занимая равновесное положение. После прорыва несиммет-

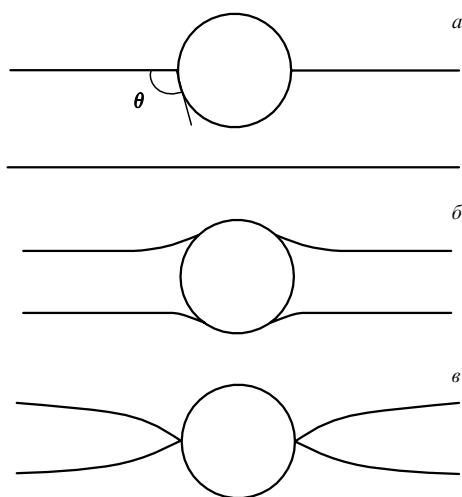


Рис. 5. Влияние твердой гидрофобной сферической частицы на поведение пенной пленки.

a — равновесное положение на поверхности; *b* — локальное утолщение пленки около частицы при $\theta < 90^\circ$; *v* — локальное утончение пленки около частицы, вызывающее прорыв пленки, при $\theta > 90^\circ$

ричной пленки под частицей, последняя, как показали прямые наблюдения Диппенара,⁵⁸ перемещается и занимает симметричное положение относительно пленки, так чтобы краевые углы на обеих сторонах пленки были ближе к равновесным значениям. Дальнейшее поведение пленки около частицы зависит от величины равновесного краевого угла. Если $\theta < 90^\circ$ (для сферы), то вначале выпуклый мениск около частицы после достижения равновесного значения краевого угла превращается в вогнутый с пониженным давлением, препятствующим дальнейшему утончению. Если $\theta > 90^\circ$, то после образования «мостика» появляется выпуклый мениск с повышенным давлением $\Delta p = 2\sigma/R$, где R — радиус кривизны поверхности мениска. Повышенное давление выталкивает жидкость из менисков, а поскольку при этом равновесие не достигается, сближение поверхностей около частицы продолжается до полного их соприкосновения. Это приводит к «соскальзыванию» (отрыву) мениска, «высвобождению» частицы и прорыву пленки. Данная модель использована Фраем и Бергом¹⁴ для расчета времени разрушения таких пленок. Это время складывается из времени утончения до образования «мостика» и времени десмачивания (непосредственного прорыва) частицы. По мнению авторов работы¹⁴, чтобы частица была эффективным антипенообразителем, время разрушения должно быть достаточно малым. Время утончения (τ) до образования «мостика» определялось по уравнению Рейнольдса^{2,14} в предположении полной заторможенности (неподвижности) поверхностей пленки

$$\tau = \frac{3\mu R}{2\Delta p h^2}, \quad (9)$$

где R — радиус круглой пленки; μ — динамическая вязкость; Δp — капиллярное давление; h — толщина пленки к моменту возникновения «мостика».

При расчете времени прорыва (времени, необходимого для соприкосновения поверхностей двух менисков) предполагается, что частица занимает симметричное положение относительно поверхностей пленки. На рис. 6 изображена область контакта пленки и частицы, на которой приведены обозначения величин, используемых для расчета времени прорыва.

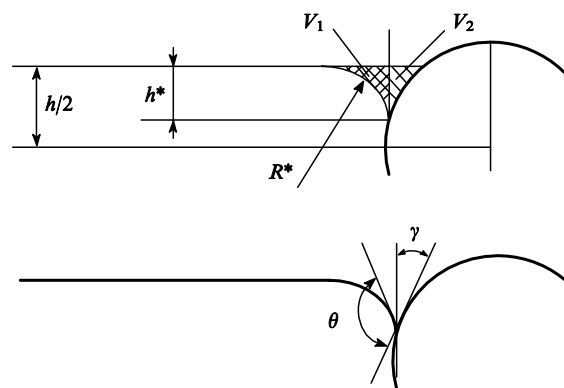


Рис. 6. Схема, поясняющая смысл параметров, используемых для расчета времени прорыва пленки.

В начальном состоянии поверхность пленки является плоской вплоть до контакта с твердой частицей, а к моменту прорыва, когда края менисков соприкасаются, толщина пленки становится равной $h = 2h^*$. Скорость сближения менисков зависит от объемной скорости утончения пленки и избыточного объема жидкости ($v_1 + v_2$).

Расчет производится по формуле (9) при подстановке капиллярного давления, равного

$$\Delta p = \frac{\sigma}{R^*} = \frac{\sigma[1 - \sin(\theta + \gamma)]}{h^*}, \quad (10)$$

где γ — угол между вертикалью и касательной в точке контакта поверхностей твердой и жидкой фаз. При этом расчете предполагается, что избыточная жидкость из мениска течет через всю пленку, хотя, как показали наблюдения Диппенара,⁵⁸ жидкость оттекает к моменту прорыва лишь на малое расстояние от частицы. Для частиц с гладкими поверхностями, не имеющими резких углов (сфер, дисков, эллипсоидов и стержней, ориентированных перпендикулярно к поверхности пленки), расчет предсказывает прорыв пленки при $\theta > 90^\circ$. Сильное пеногасящее действие (время прорыва порядка миллисекунд) должно наблюдаться уже при $\theta = 95 \div 100^\circ$.

Из всех форм частиц (для упрощения расчета рассмотрены только тела вращения) лишь частицы конической формы эффективны при $\theta < 90^\circ$. Время прорыва для конических частиц зависит как от краевого угла θ , так и от угла при вершине конуса (β), причем необходимо, $\beta < \theta$. Рассмотрено также влияние начальной толщины пленки, размера частиц и других параметров на время разрушения пленок.¹⁴

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментами. Особенно показательны эксперименты с прорывом пленок, полученных на рамке, проколом этих пленок тонкими стерженьками ($d = 1$ мм) из различных материалов. В этих опытах были точно известны форма, размер и ориентация частиц. Краевой угол можно было точно измерить, и он являлся углом натекания. Кроме того, вопрос о вероятности проникания (попадания) частиц на поверхность, не вполне очевидный при разрушении пены, получаемой из суспензии частиц, здесь решался однозначно.

Результаты таких экспериментов приведены на рис. 7. Несмотря на некоторый разброс в области углов $95 - 105^\circ$ хорошо видно, что при $\theta < 95^\circ$ ни одна пленка не разрывается, а при $\theta > 105^\circ$ все пленки разрываются. Опыты с суспензиями твердых частиц (тефлона, гидрофобизированных стеклянных шариков и молотого стекла) показали, что в случае «гладких» частиц эффект пеногашения начинает проявляться при $\theta = 35 \div 45^\circ$, полное предупреждение пенообра-

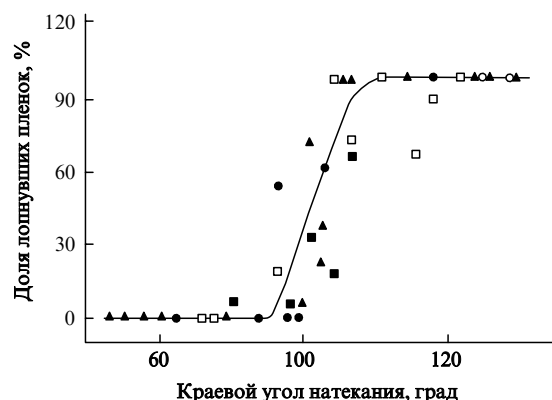


Рис. 7. Зависимость количества разрушенных пленок от угла натекания.

Антипенов: 1 — гексадецилтриметиламмонийбромид; 2 — додецилбензолсульфонат натрия; 3 — тритон-Х-100. Светлые точки — тефлон, темные — гидрофобизованное стекло

зависимости наступает при $\theta = 85^\circ$. В случае шероховатых частиц молотого стекла эффективное пеногашение наступает уже при $25-30^\circ$, а при $\theta = 50-55^\circ$ пена не образуется. Количественная трактовка опытов с суспензиями более сложна вследствие некоторой неопределенности в определении угла смачивания в процессе прорыва пленок (из-за неопределенности его по степени приближения к углу оттекания), кинетики адсорбции и других факторов.

Влияние агрегатного состояния частиц на пеногасящую способность исследовано в работе Аронсона¹³. Показано, что независимо от вида твердых частиц (углеводород или предельные жирные кислоты) резкое падение пеногасящей способности при увеличении температуры происходит в узком интервале температур, соответствующем температуре плавления.

Аронсон считает наиболее важной причиной большого различия в пеногасящей способности жидких и твердых частиц влияние шероховатости на устойчивость несимметричных пленок. Твердые частицы независимо от их формы всегда имеют шероховатости, которые позволяют преодолевать энергетический барьер, препятствующий прорыву несимметричных пленок. Однако не менее важными для смачивающей пленки на твердой и жидкой подложках являются и высоты этих барьеров.

На основе изложенной выше модели пеногашения рассмотрены различные синергетические эффекты при совместном действии твердых и жидких гидрофобных частиц.^{15, 16}

В частности показано,¹⁶ что повышение эффективности пеногашения твердыми частицами в присутствии додекана связано с уменьшением значения краевого угла θ , необходимого для разрушения пены, а уменьшение эффективности антипенов при увеличении концентрации пенообразователя является следствием адсорбции ПАВ на твердых частицах и гидрофиллизации поверхности этих частиц.

Сравнение двух механизмов пеногашения в гетерогенных системах позволяет сделать следующие выводы.

Необходимым условием прорыва пенных пленок в модели каплевидных антипенов является неустойчивость пленки на подложке при сближении капли с поверхностью раздела. Причиной неустойчивости может быть изменение любой из составляющих расклинивающего давления. Наиболее простой и наглядный случай неустойчивости реализуется при исчезновении энергетического барьера в связи с полной потерей поверхностной активности на границе вода—полярный антипеновитель (жирный спирт или кислота).

Стадия прорыва после возникновения сквозного капельного «мостика» линзы в пенной пленке в этом случае считается очевидной ввиду неустойчивости возникшей системы как для исходной линзоподобной капли, так и для сферической (см. рис. 4).

Для механизма пеногашения твердыми частицами определяющей является вторая стадия утончения — от образования гидрофобного «мостика» до равновесия или прорыва. Первая стадия — прорыв несимметричных пленок — считается очевидной, по крайней мере для пленок на твердых гидрофобных подложках вследствие влияния шероховатостей, хотя, как показано в опытах,¹³ пленки в отсутствие шероховатостей могут быть термодинамически устойчивыми (метастабильными).

В теории прорыва пленок гидрофобными частицами не вполне ясным остается вопрос о влиянии размера частиц на эффективность пеногашения при $r < 1$ мкм.

Из расчетов¹⁵ следует, что время, необходимое для достижения прорыва, с уменьшением размера частиц (от $r = 10^3$ до $r = 1$ мкм) сокращается вследствие уменьшения объема мениска и толщины пленки к моменту образования «мостиков». Опыты, в которых крупные частицы ($r > 1$ мкм) отделялись фильтрованием, показали резкое (почти полное) падение пеногасящей способности в системах в отсутствие этих частиц.¹³ Более того, при использовании очень мелких гидрофобных частиц ($r = 20-1000$ нм) обнаружено их сильное стабилизирующее действие, причем (по данным⁵⁹) такие частицы ведут себя в некоторой степени как молекулы, понижая поверхностное натяжение.

VII. Концентрационные эффекты в процессах пеногашения

Эффективность антипенов при предупреждении пенообразования резко уменьшается с увеличением концентрации пенообразователей. Однако, как отмечалось выше, при больших концентрациях ПАВ многие вещества, эффективные при пеногашении, утрачивают эту способность полностью или частично при попадании в раствор. Эти изменения пеногасящей способности, часто весьма существенные, могут быть следствием различных физико-химических процессов.

Рассмотренные механизмы пеногашения позволяют, по крайней мере качественно, объяснить разнообразные концентрационные эффекты при предупреждении пенообразования и при разрушении пены добавками антипеновителей.

Рассмотрим наиболее характерные случаи изменения пеногасящей способности при изменении состава пенообразователя и способов применения антипеновителей.

При разработке композиций пенообразователей, используемых для тушения пожаров, возникающих при возгорании жидкостей, которые смешиваются с водой, проводят эксперименты по разрушению пены этими «агрессивными» жидкостями, подавая пену на поверхность жидкости. Скорость такого контактного пеногашения чрезвычайно велика, в то же время сравнительно большие добавки этих жидкостей (5–10%) в водные растворы ПАВ мало снижают устойчивость пены. Сильное падение устойчивости наблюдается только при увеличении концентрации жидкостей до 20–30%. Причина существенного различия в пеногасящей способности этих жидкостей при их контактом взаимодействии с пеной и при добавлении их в водный раствор в данных системах очевидна: при контакте пены с такими жидкостями в процессе гетерогенного пеногашения возникают неустойчивые несимметричные пленки (из-за полной потери поверхностной активности пенообразователя на поверхности вода—спирт(эфир, ацетон)). Кроме того, поверхность «неустойчива» вследствие полной растворимости контактирующих фаз.

При добавлении таких растворителей в воду ввиду их малой поверхностной активности устойчивость пены не изменяется до тех пор, пока при очень больших концентрациях из-за сильного изменения состава смеси (растворителя) пенообразователь перестает быть поверхностно-активным на поверхности жидкость—газ. При этом пена по этой причине становится полностью неустойчивой.

Другим примером служит характерный случай при использовании малорастворимых дифильных добавок (например, жирных спиртов — амилового, гексилового, гептилового и др.³¹) в качестве антивспенивателей. В системах^{10, 31, 60} содержащих добавки антивспенивателя в молекулярной или каплевой форме, при увеличении концентрации пенообразователя возрастает время жизни пены, уменьшается время образования ее заданного объема (или увеличивается количество антивспенивателя) (рис. 8), необходимое для подавления образования черных пятен в пенных пленках и соответственно для полного предупреждения пенообразования (рис. 9). Для низкомолекулярных дифильных антивспенивателей (спиртов, кислот, эфиров и др.) потеря эффективности в основном является следствием солюбилизации больших объемов антивспенивателя³¹ и соответственно уменьшения термодинамической активности (для растворенной части) и количества капель, а при исходных концентрациях антивспенивателя, меньших его коллоидной растворимости, — следствием изменения механизма пеногашения (от совместного гомогенного и гетерогенного в присутствии капель к гомогенному после растворения).

Другой причиной падения пеногасящей способности может быть увеличение устойчивости несимметричных пленок при больших концентрациях ПАВ вследствие увеличения адсорбции на поверхности раздела раствора пенообразователя и капль антивспенивателя.^{9, 10}

Еще одной важной причиной потери пеногасящей способности при увеличении концентрации ионогенных пенообразователей, особенно при использовании неполярных (например, силоксановых) антивспенивателей является возникновение заряда на каплях. Такой случай подробно исследован в работе⁶⁰.

Пеногасящая способность и величина ζ -потенциала сильно изменяются в области концентрации DDSNa, равной

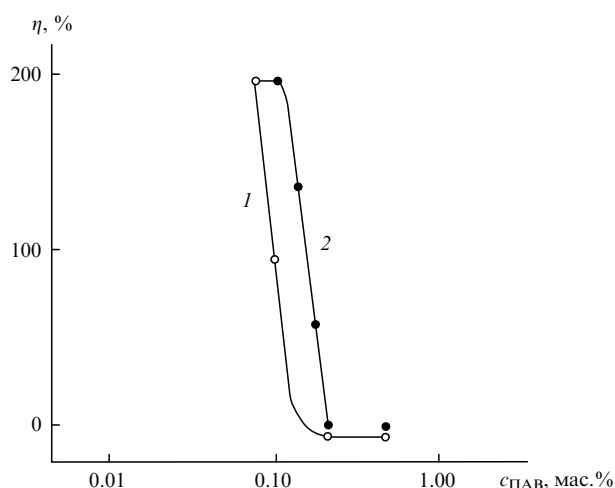


Рис. 8. Зависимость эффективности пеногашения (η — отношение скорости пенообразования без антивспенивателя к скорости в присутствии антивспенивателя 0.016 об. % 10%-ной эмульсии полидиметилсилоксана); 1 — 1%-ный раствор DDSNa; 2 — 1%-ный раствор додециламмонийхлорида

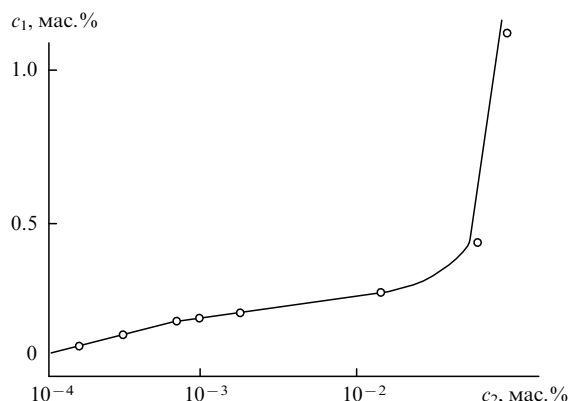


Рис. 9. Зависимость концентрации гептилового спирта, необходимой для предупреждения пенообразования (c_1), от концентрации пенообразователя ОП-10 (c_2)

0.1%, приблизительно соответствующей ККМ (рис. 10). Подобные результаты получены и для раствора катион-активного ПАВ. Возникновение заряда приводит к стабилизации несимметричной пленки, капли перестают попадать на поверхность и гетерогенный механизм пеногашения становится малоэффективным.

С концентрационными эффектами связано существование инверсии пеногасящей способности в ряду жирных спиртов. Систематические исследования высших жирных спиртов показали, что при малых концентрациях пенообразователей (ОП-10, DDSNa и др.) эффективность пеногасящего действия, оцениваемая по количеству спирта, необходимого для полного предупреждения пенообразования, возрастает в гомологическом ряду по мере роста молекулярной массы спирта (от бутилового к ундецилового).^{9, 10, 55} С увеличением концентрации пенообразователя максимум пеногасящей способности начинает смещаться в сторону более низких гомологов и наконец при самых больших концентрациях наиболее эффективным становится низший член ряда — бутиловый спирт, полностью нерастворимый в водном растворе.

Объяснение инверсии пеногасящей способности спиртов и максимума пеногасящей способности средних гомологов при «средних» концентрациях в рамках гетерогенного капельного механизма пеногашения дано в работе¹⁰.

Эффективность гетерогенного пеногасящего действия в основном определяется двумя факторами: растворимостью антивспенивателя (чем она меньше, тем раньше «включается» гетерогенный механизм) и способностью предотвращать адсорбцию пенообразователя на поверхности раздела пенной пленки с антивспенивателем и тем самым дестабилизировать несимметричные водные пленки.

Растворимость спиртов в водной фазе уменьшается с увеличением их молекулярной массы, и в том же направлении уменьшается способность спиртов предотвращать адсорбцию ПАВ, которая определяется значением межфазного натяжения на поверхности водный раствор пенообразователя—спирт.

При малых концентрациях пенообразователя, когда достаточен минимальный избыток любого спирта (сверх растворимости) для дестабилизации пенных пленок наиболее эффективны высшие гомологи. Наоборот, при высоких концентрациях пенообразователя адсорбция его на поверхности раздела пленки с каплей спирта наибольшая для высших гомологов, и она достаточна для стабилизации несимметричных пленок, поэтому неустойчивыми будут только пленки на подложке низших спиртов, для которых

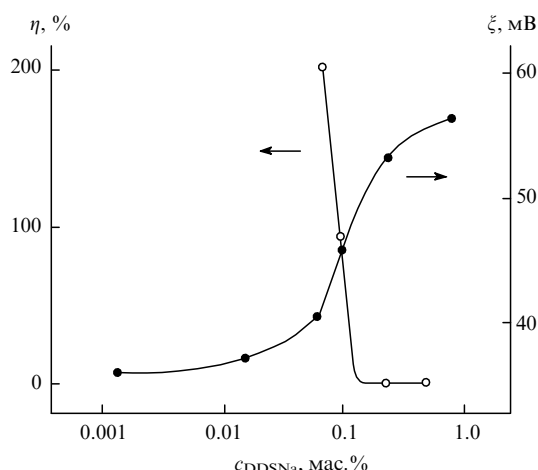


Рис. 10. Зависимости электрокинетического потенциала ζ и пеногасящей способности η от концентрации DDSNa (количество добавленного антивспенивателя — 0.016 об. %)

адсорбция ПАВ мала. Именно поэтому эти низшие спирты и будут наиболее эффективными. Подробное обсуждение инверсии пеногасящей способности дано в работах ^{10,55}.

В водных растворах с большим содержанием солюбилизированной органической фазы наблюдается сильное влияние количества масла на устойчивость пен. В таких растворах путем регулирования гидрофильно-липофильного баланса пенообразователя с помощью добавок гидрофобных ПАВ (например, эфиров жирных кислот и ангидросорбита, ксилита и глицерина, жирных спиртов, кислот и аминов), а также с помощью изменения числа оксиэтиленовых групп в молекуле ПАВ и концентрации электролитов можно получить трехфазную систему вода—масло—фаза ПАВ с большим количеством воды и масла.^{61,62} В таких системах уже в гомогенной мицеллярной области наблюдается существенное понижение устойчивости пены с увеличением концентрации масла. Например, в 15%-ном растворе DDSNa с добавкой бутилового спирта (до 16%) устойчивость пены при солюбилизации ксилола сильно уменьшалась: при 20–25%-ном содержании ксилола пена становилась совсем неустойчивой.⁶³

Аналогично, в пене из раствора смеси технических алкилфенолов (ОП-10 и альфапола-4)⁶¹ со средним числом оксиэтильных групп ($n = 7.8$) в отсутствие масла (керосина) время жизни пены превышало 2 сут, а при содержании керосина ~20% (еще в гомогенной области) составляло всего 3 мин. В другой системе⁶¹ вода—керосин—смесь волгоната[†] и эмульфора-ФМ[‡] (концентрации 30%) время жизни пены снижалось с десятков часов при отношении концентраций волгонат : эмульфор, равном 4 : 1, и содержании керосина 3.5% до 6 ч при отношении концентраций 2 : 3 и содержании керосина 27%.

В системе, содержащей 1% DDSNa, 1.75% NaCl и керосин, при увеличении концентрации амилового спирта объем и устойчивость пены резко снижались в области ГЛБ, близкой к области возникновения мицеллярной фазы ПАВ, а при образовании этой фазы падали до нуля. Аналогично уменьшалась устойчивость пены в ряде других систем при образовании мицеллярной фазы.⁶²

Надо отметить, что и в отсутствие масел в этой области ГЛБ устойчивость пены значительно меньше по сравнению с соседними областями. Это означает, что не только образо-

вание фазы ПАВ и связанное с ним существенное обеднение водного раствора ПАВ, но и радикальные изменения свойств адсорбционных слоев пенных пленок являются причинами неустойчивости пены (и эмульсий). Здесь, как и во многих других рассмотренных выше случаях, разрушение пены протекает по смешанному механизму. Неустойчивость несимметричных пленок определяется поведением многослойных метастабильных пенных пленок, образующихся в этих системах.

Утончение многослойных пленок происходит не непрерывно, а с дискретным отделением слоев (стратификацией), имеющих толщину, равную (или кратную) двум бислоям ПАВ, с некоторым количеством солюбилизированного масла.⁶⁴ В соответствии с этим изотерма $\Pi(h)$ имеет осциллирующий характер.⁶⁵

В неводных неполярных растворах высокоустойчивые пены получаются обычно только в присутствии жидких кристаллов.⁶⁶ В таких системах вода и некоторые другие фазы могут быть эффективными антивспенивателями. Механизм действия таких антивспенивателей не известен.

Литература

1. В.К.Тихомиров. *Пены. Теории и практика их получения и разрушения*. Химия, Москва, 1983
2. П.М.Кругляков, Д.Р.Ексерова. *Пена и пенные пленки*. Химия, Москва, 1990
3. А.Г.Ветошкин. Дис. д-ра техн. наук. Науч.-ислед. проектно-констр. ин-т прикл. биохимии, Москва, 1993
4. J.J.Bikerman. *Foams*. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1973
5. I.A.Lichtman and T.Gammon. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Science and Technology*. Vol.7. (Ed M.Grayson). Wiley-Interscience, New York, 1980. P.430
6. С.Н.Фиске. *J. Biol. Chem.*, **35**, 411 (1918)
7. П.М.Кругляков, Т.Т.Котова. *Докл. АН СССР*, **188**, 865 (1969)
8. П.М.Кругляков, Т.Т.Котова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 141 (1971)
9. П.М.Кругляков, Т.А.Корецкая. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 12 (1973)
10. П.М.Кругляков, Т.А.Корецкая. *Коллоид. журн.*, **36**, 682 (1974)
11. P.R.Garrett. *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 107 (1979)
12. P.R.Garrett. *J. Colloid Interface Sci.*, **76** (2), 587 (1980)
13. M.P.Pronson. *Langmuir*, **2**, 653 (1986)
14. G.C.Frye, J.C.Berg. *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 222 (1989)
15. G.C.Frye, J.C.Berg. *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 54 (1989)
16. R.Aveyard, Ph.Cooper, P.D.I.Fletcher, Ch.E.Rutherford. *Langmuir*, **9**, 604 (1993)
17. Д.А.Фридрихсберг. *Курс коллоидной химии*. Химия, Ленинград, 1984
18. В.Н.Измайлова, Г.П.Ямпольская. В кн. *Успехи коллоидной химии и физико-химической механики*. Наука, Москва, 1992. С.103–110
19. Khr.Khrystov, P.M.Kruglyakov, D.Exerowa. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 506 (1979)
20. Khr.Khrystov, D.Exerowa, P.M.Kruglyakov. *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 265 (1983)
21. B.T.Sasaki, S.Okasaki. *Kolloid. Z.*, **159**, 11 (1958)
22. S.Okasaki, B.T.Sasaki. *Tenside*, **3**, 115 (1966)
23. S.Ross, J.W.McBain. *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 570 (1944)
24. H.Tsuge, J.Ushida and Sh.Hibino. *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 175 (1984)
25. Д.Ексерова, М.Булева. *Изв. Ин-та физ. химии Болг. АН*, **4**, 99 (1967)
26. D.G.Dervichian. *Z. Electrochem.*, **59**, 290 (1955)
27. L.A.Rauner. In *Encyclopedia of Polymere Sci and Technology*. Vol.2. (Ed H.Mark). Interscience, New York, 1965. P.166
28. S.Okasaki, K.Hayashi, T.Sasaki. In *Proc. V Intern. Congress Surface Active Subst. Vol.3*. Barcelona, 1969. P.67
29. Т.А.Корецкая, П.М.Кругляков. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 129 (1976)
30. П.М.Кругляков. *Коллоид. журн.*, **38**, 582 (1976)

[†] Технический алкилсульфат.

[‡] Эфир олеиновой кислоты и триэтаноламина.

31. П.М.Кругляков, П.Р.Таубе. *Журн. прикл. химии*, **44**, 129 (1971)
32. А.М.Шкодин, Т.П.Тихомирова. *Коллоидн. журн.*, **13**, 134 (1951)
33. S.Ross, R.V.Naak. *J. Phys. Chem.*, **62**, 1260 (1958)
34. S.Ross, J.N.Butler. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1255 (1956)
35. S.Ross, T.H.Bramfitt. *J. Phys. Chem.*, **61**, 1261 (1957)
36. M.J.Schick, F.M.Fowkes. *J. Phys. Chem.*, **61**, 1062 (1957)
37. S.Ross, G.J.Young. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2520 (1951)
38. A.Leviton, A.Leighton. *J. Dairy Sci.*, **18**, 105 (1935)
39. S.Ross. *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 429 (1950)
40. А.Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, Москва, 1979
41. Н.А.Фукс. *Журн. физ. химии*, **2**, 113 (1931)
42. J.Donahue, F.E.Bartell. *J. Phys. Chem.*, **56**, 480 (1952)
43. J.V.Robinson, W.W.Woods. *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 361 (1948)
44. R.E.Pattle. *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 363 (1950)
45. А.Ф.Шароварников. *Коллоидн. журн.*, **45**, 616 (1983)
46. S.Ross. *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 48 (1969)
47. М.Ю.Плетнев. *Коллоидн. журн.*, **43**, 826 (1981)
48. Б.П.Кожанов, М.Ю.Плетнев, И.Г.Власенко. *Коллоидн. журн.*, **45**, 563 (1983)
49. С.Р.Курзendorfer. В кн. *Тр. VII Международного конгресса по ПАВ. Т.2*. Москва, 1976. С.537
50. K.Roberts, C.Axberg and R.Osterlund. *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 264 (1977)
51. П.М.Кругляков. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 10 (1974)
52. Б.Е.Чистяков, В.Н.Чернин, И.Г.Резников, А.В.Куликова. *Нефтепереработка и нефтехимия*, **10**, 33 (1975)
53. П.М.Кругляков. *Дис. д-ра хим. наук*. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1978
54. В.Н.Чернин. *Дис. канд. хим. наук*. МГУ, Москва, 1981
55. P.M.Kruglyakov. In *Thin liquid films*. (Ed I.B.Ivanov). Marcel Dekker, New York, 1988
56. А.Ф.Корецкий, А.В.Смирнова, Т.А.Корецкая, П.М.Кругляков. *Журн. прикл. химии*, **50**, 84 (1977)
57. R.D.Kulkarni, E.D.Goddard, B.Kanner. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 472 (1977)
58. A.Dippenaar. *Int. J. Miner. Process*, **9**, 1 (1982)
59. F.Tang, Zn.Xiao, J.Tang, L.Jiang. *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 498 (1989)
60. R.D.Kulkarni, E.D.Goddard, B.Kanner. *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 468 (1977)
61. П.М.Кругляков, А.Г.Баранова, Н.Э.Пульвер, Х.И.Христов, Т.В.Бузаева, Д.Р.Ексерова. *Коллоидн. журн.*, **50**, 275 (1988)
62. J.Lachaise, T.Breul, A.Graciaa, G.Marion, A.Monsalve, J.L.Salager. *J. Dispersion Sci. and Techn.*, **11**(5), 443 (1990)
63. R.Torres, M.Podzimek, S.Friberg. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 855 (1980)
64. Х.И.Христов, Д.Р.Ексерова, П.М.Кругляков, Н.Г.Фокина. *Коллоид. журн.*, **54**, 173 (1992)
65. V.Bergeron and C.Y.Radke. *Langmuir*, **8**, 3020 (1992)
66. S.J.Ahmad, S.Friberg. *Acta Polytechn. Scand.*, **102**, 3 (1971)

MECHANISMS OF ANTIFOAM ACTION

P.M.Kruglyakov

State Architectural and Building Institute

28, Titov ul., 440028 Penza, Russian Federation, Fax +7(841)262-0410

It is shown there are two mechanisms of antifoamer action for the foam destruction by antifoaming agents. The homogeneous (adsorption) mechanism of foam destruction is caused by the penetration of antifoamer molecules in the surface layers of foam films and by the forming of mixed layers, which do not have ability to stabilize foams. Mechanism of antifoamer action in heterogeneous systems consists in forming of unstable asymmetrical aqueous films (films between a gas bubble and a liquid antifoamer or a hydrophobic particle) and in bridging foam films by the solid particle or the droplet of the antifoamer after bursting of the asymmetrical film. Many mechanisms of asymmetrical film destabilizing are possible, but more often the asymmetrical films are unstable because the adsorption of the foaming substance at the surface of the film with the antifoamers is very small and not sufficient for the stabilization or due to asperities on solid particle surface. The action of the solid particles of the droplets, bridging foam film, depends of the contact angles. Foam film rupture will occur, when existence of equilibrium three-phase contact is impossible. Usually the both mechanisms of antifoamer action operate in system, containing liquid defoamers.

Bibliography — 66 references.

Received 4 April 1994