

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.35.Rs, 82.70.Uv, 83.50.Xa, 83.60.Df, 83.80.Iz, 83.85.Cg

Влияние pH среды на реологические характеристики смесей цетилтриметиламмоний бромид и гумата натрия

А. И. Ковтун, С. Л. Хилько, В. И. Рыбаченко

*Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70,
83114 Донецк, Украина*

Методом дилатационной реометрии исследованы реологические характеристики поверхностных слоёв смесей цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с гуматами натрия (ГН) на границе раздела жидкость–газ. Установлено, что реологические характеристики смесей ГН/ЦТАБ определяются соотношением компонентов в смеси и зависят от pH среды. Варьируя соотношение компонентов ГН/ЦТАБ и pH среды, учитывая свойства ПАВ и особенности их взаимодействия в разных условиях, можно получать пены с оптимальными свойствами.

Методом дилатационної реометрії досліджено реологічні характеристики поверхневих шарів сумішей цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) з гуматами натрію (ГН) на роздільній межі рідина–газ. Установлено, що реологічні характеристики сумішей ГН/ЦТАБ визначаються співвідношенням компонентів у суміші й залежать від pH середовища. Варіюючи співвідношення компонентів ГН/ЦТАБ і pH середовища, враховуючи властивості ПАВ та особливості їх взаємодії в різних умовах, можна одержати піни з оптимальними властивостями.

Rheological characteristics of surface layers of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) mixtures with sodium humates (SH) on the liquid–gas interface are investigated by the dilatation rheometry. As established, the rheological characteristics of SH/CTAB mixtures are determined by ratio of components in the mixture and depend on pH of medium. Varying ratio of SH/CTAB components and pH of medium, taking into account properties of surfactants and features of their interaction under different conditions, one can fabricate foams with optimal properties.

Ключевые слова: пена, дилатационная реометрия, реологические характеристики, поверхностные слои смесей.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной поверхностной активностью [1]. Смеси ПАВ могут обладать более выраженными поверхностно-активными свойствами, чем каждый компонент в отдельности, в том числе и за счёт синергизма [1, 2].

Среди смесей ПАВ особый интерес представляют смеси высоко- и низкомолекулярных ПАВ [2]. Низкомолекулярные ПАВ уменьшают межфазное натяжение, способствуя процессам пластификации (разжижения), эмульгирования и пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз и являются стабилизаторами дисперсных систем.

Из литературы известно, что на поверхностное натяжение водных растворов солей гуминовых кислот оказывают влияние добавки катионных ПАВ [3]. Благодаря наличию активных кислотных групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [4, 5]. Однако исследований влияния рН среды на реологические свойства смесей солей гуминовых кислот с катионными ПАВ на границе раздела жидкость–газ в литературе нет.

Целью работы было исследование влияния рН среды на реологические характеристики смешанных поверхностных слоёв цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и макромолекул гумата натрия (ГН) методом дилатационной реометрии и оценка устойчивости пен, образованных этими компонентами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуминовые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина) однократной экстракцией раствором NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0,1$ н) при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:8 и температуре 20°C . ГК осаждали 5% раствором HCl . Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости. Растворы гумата натрия (ГН) получали растворением сухих ГК в 0,1 н. растворе NaOH , рН растворов ГН составляла 11,5. Средняя молекулярная масса полученных таким способом образцов ГН составляет примерно 20000 [6].

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев изучали методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) при периодической

синусоидальной деформации (осцилляции) капли с малой амплитудой ($\Delta A/A = \pm 7-8\%$) и частотой f в диапазоне $0,005-0,2$ Гц. Принцип работы тензиометра описан в [7, 8]. Выражение для дилатационного модуля вязкоупругости при малой амплитуде ΔA гармонических осцилляций $\Delta A = \Delta A \exp(i\Omega t)$ поверхности капли с угловой частотой $\Omega = 2\pi f$ [7, 8] —

$$E = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A}.$$

Дилатационный модуль E характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоёв ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на динамическое поверхностное натяжение γ_d . Он выражается комплексным числом и включает реальную (E_r — модуль упругости) и мнимую (E_i — модуль вязкости) компоненты: $E(i\Omega) = E_r + iE_i$. Фазовый угол ϕ определяется сдвигом фаз между осцилляциями поверхностного натяжения и площади поверхности. Выражения для модуля вязкоупругости $|E|$ и фазового угла ϕ имеют вид:

$$|E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}, \quad \phi = \arctg(E_i / E_r).$$

Условия пенообразования: барботирование воздуха с расходом $50-60$ мм³/с, давление 1350 Па; V_0 — начальный объём пены, V_t — объём пены через 10 мин. Устойчивость пен оценивали как отношение V_t/V_0 .

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соли гуминовых кислот (ГК) относятся к слабым природным полиэлектролитам и проявляют свойства анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Благодаря наличию активных кислых групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [9]. Положительно заряженный ион ЦТАБ образует стабильные ионные пары с ГВ [10]. В зависимости от концентрации ПАВ в объёме раствора между полиэлектролитом и ПАВ преобладают различные типы взаимодействия. Это сказывается на адсорбционных и реологических характеристиках таких смесей. Ранее нами было показано, что добавка ЦТАБ к раствору гумата натрия может приводить к снижению поверхностного натяжения смеси и увеличению модуля вязкоупругости поверхностного слоя, при высоких концентрациях ПАВ — к снижению модуля вязкоупругости [11]. pH среды оказывает влияние на степень ионизации полиэлектролита и, следовательно, на силу и характер его взаимодействий с противоположно заряжен-

ным ПАВ, что должно сказаться на межфазных характеристиках.

В этой работе изучены реологические характеристики смесей ГН/ЦТАБ на границе раздела жидкость–газ при трёх значениях рН:

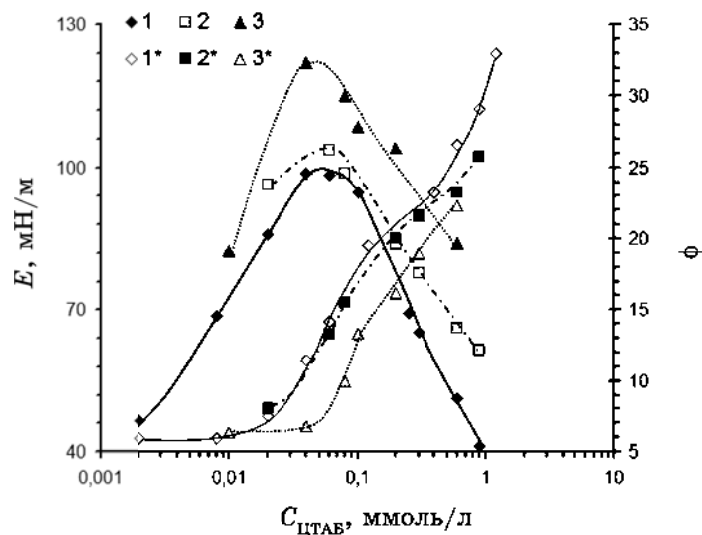


Рис. 1. Изменение модуля вязкоупругости (1, 2, 3) и фазового угла (1*, 2*, 3*) смесей ГН/ЦТАБ при частоте осцилляций 0.1 Гц от концентрации ЦТАБ и рН раствора: 1 — рН=11,5, 2 — рН=7,0, 3 — рН=4,0. Концентрация гумата натрия $C_{ГН}=0,06$ масс.%.

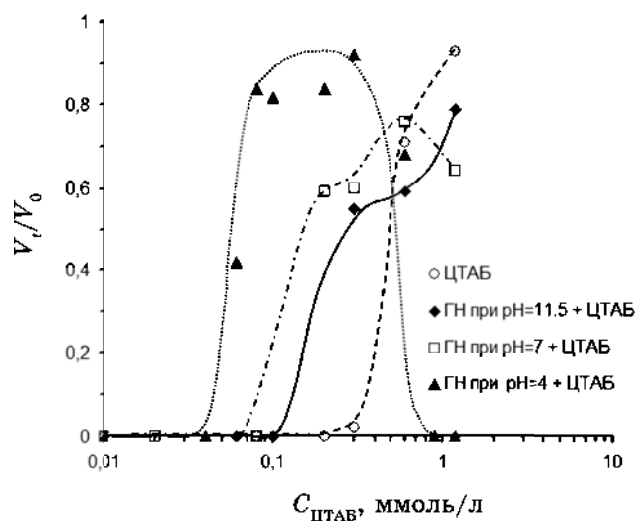


Рис. 2. Изменение устойчивости пены, образованной ЦТАБ и смесями ЦТАБ и ГН, от концентрации ЦТАБ при варьировании рН среды.

11,5, 7,0, 4,0. Концентрация гумата натрия в смеси была постоянной — 0,06 масс.%. Дилатационный модуль E характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоёв ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на динамическое поверхностное натяжение γ_d .

Как следует из рисунка 1, зависимости E от $C_{\text{ЦТАБ}}$ имеют выраженный максимум при концентрации ПАВ, $C_{\text{ЦТАБ}} \approx 0,03$ ммоль/л (ГН:ЦТАБ = 1:1–1:3), а при уменьшении pH среды от 11,5 до 4,0 величина E заметно возрастает. Величина ϕ в нейтральной и кислой среде немного ниже, чем в щелочной, что свидетельствует о более слабых обменных процессах между поверхностью и объёмом раствора. Это может быть обусловлено более полным закрытием заряда в молекуле гумата натрия в кислой области pH. В [12] показано существование взаимосвязи между реологическими характеристиками поверхностных слоёв и зарядом молекул слабых полиэлектролитов белковой природы.

Было изучено влияние pH раствора на устойчивость пен, образованных смесями ГН/ЦТАБ. Из рисунка 2 видно, что устойчивость пен зависит от pH среды. Максимально устойчивые пены при pH = 4,0 образуются при ГН:ЦТАБ \approx 1:3, когда величина E максимальна. При pH = 7,0 максимум устойчивости пены при ГН:ЦТАБ = 1:20, а при pH = 11,5 устойчивость пены возрастает, не достигая максимума и при ГН:ЦТАБ = 1:40.

Образование наиболее устойчивых пен в кислой области pH может быть обусловлено более полным закрытием заряженных групп в молекуле гумата натрия, что невозможно из-за стерических эффектов в нейтральной и щелочной области pH. Известно, что стабильные плёнки пены белка образуются при значениях pH, близких к изоэлектрической точке [13]. Чёткой корреляции между реологическими характеристиками поверхностных слоёв и стабильностью пен ГН/ЦТАБ нет. Однако можно сказать, что чем выше величина модуля вязкоупругости, тем образуется более стабильная пена. Положение максимума на зависимостях модуля вязкоупругости от концентрации ЦТАБ совпадает с максимумом устойчивости пены при pH 4. Увеличение концентрации ГН в растворе (до 0,76 масс.%) позволяет получить стабильные пены при pH 6 и при меньшей концентрации ЦТАБ.

Образование прочных поверхностных плёнок в растворах смесей ГК/ЦТАБ и устойчивых пен может быть связано с образованием различных типов комплексов между ГК и ЦТАБ. В работе [14] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показана возможность образования комплексов между ГК и ЦТАБ при разных соотношениях компонентов в системе (рис. 3). Размеры таких образований могут достигать сотен нм, если учесть, что размеры макромолекулы гуминовой кислоты, по данным [14, 15], составляют 4–18 нм.

- 275: 360 (2004).
5. M. M. Yee, T. Miyajima, and N. Takisawa, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **272**: 182 (2006).
 6. М. Н. Ребачук, Л. С. Степаненко, О. Б. Максимов, *Химия тверд. топлива*, № 2: 10 (1972).
 7. G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller, A. V. Makievski, F. Ravera, M. Ferrari, and L. Liggieri, *Novel Methods to Study Interfacial Layers* (Amsterdam: Elsevier: 2001).
 8. S. A. Zholob, A. V. Makievski, R. Miller, and V. B. Fainerman, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **322**: 134 (2007).
 9. M. M. Yee, T. Miyajima, and N. Takisawa, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **272**: 182 (2006).
 10. W. H. Otto, D. J. Britten, and C. K. Larive, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**: 508 (2003).
 11. С. Л. Хилько, А. И. Ковтун, Р. Г. Семенова, В. И. Рыбаченко, *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*, **162**, № 14: (2010).
 12. A. G. Bykov, S.-Y. Lin, G. Loglio, V. V. Lyadinskaya, R. Miller, and B. A. Noskov, *Colloids Surf. A*, **354**: 382 (2010).
 13. V. S. Alahverdjieva, Khr. Khristov, D. Ekerowa, and R. Miller, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **323**: 132 (2008).
 14. Ch. Shang and J. A. Rice, *J. Colloid Interface Sci.*, **305**: 57 (2007).
 15. С. Г. Мамылов, О. И. Ломовский, Н. В. Юдина, *IV Всерос. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»* (Томск: Изд-во ИОА СО РАН: 2007).