

УДК 544.77.052.12
МРНТИ 31.15.37

ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ПАВ НА ВАЗЕЛИНОВЫЕ ЭМУЛЬСИИ

ОСПАНОВА Ж.Б.¹, ӘБЕУ Н.¹, ТАЛГАТ А.¹, МИРЗАЯН М.²,
МУСАБЕКОВ К.Б.¹, АЙДАРОВА С.Б.³

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

²Университет Западной Шотландии, Глазго, Великобритания

³Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: В работе получены технические эмульсии вазелинового масла с водой, стабилизированные анионным ПАВ-сульфонолом (СФ), катионным ПАВ-цетилпиридиний бромистым (ЦПБ) и их смесями с полиакриламидом (ПАА). Показано, что композиции ПАВ с полимером обладают менее высоким стабилизирующим действием на эмульсии, что связано с уменьшением поверхностной активности комплексов ПАВ-ПАА по сравнению с индивидуальными ПАВ. Получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ-ЦПБ и СФ и их композиций с ПАА. Найдена корреляция между поверхностным натяжением композиций ПАВ-ПАА и деэмульгирующим действием композиций ПАВ-ПАА на вазелиновые эмульсии. Использование композиции ПАА с ПАВ открывает новые возможности для разработки эффективных деэмульгаторов.

Ключевые слова: эмульсия, ПАВ, полимер, эмульгирование, устойчивость, деэмульгирование

ПОЛИАКРИЛАМИДПЕН БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАР ҚОСПАЛАРЫНЫҢ ВАЗЕЛИН ЭМУЛЬСИЯЛАРҒА ДЕЭМУЛЬГИРЛЕУ ӘСЕРІ

Аңдатпа: Жұмыста анионды беттік-белсенді зат – сульфонол (СФ), катиондық беттік-активті зат - цетилпиридий бромиді (ЦПБ) және олардың полиакриламидпен (ПАА) қоспаларымен тұрақтандырылған вазелин мен судың техникалық эмульсиялары алынды. Полимермен беттік - активті заттар (БАЗ) қоспалары эмульсияларға төмен тұрақтандырғыш әсер ететіндігі көрсетілді. Жеке беттік - активті заттарға қарағанда, БАЗ-ПАА кешендерінің беттік активтілігі төмендейды. БАЗ-ЦПБ және СФ және олардың ПАА мен қоспаларының сулы ерітінділерінің беттік керілу изотермалары алынды. БАЗ-ПАА қоспаларының беттік керілуі мен БАЗ вазелиндік эмульсияларға демульгирлеуші әсері арасында өзара байланыс табылды. БАЗ-ПАА композицияларын қолдануы тиімді демульгаторларды дамытуға жаңа мүмкіндіктер ашады.

Түйінді сөздер: эмульсия, беттік-активті заттар, полимер, эмульсия, тұрақтылық, демульгирлеу

THE DEMULSIFYING EFFECT OF MIXTURES OF POLYACRYLAMIDE WITH A SURFACTANT ON VASELINE EMULSIONS

Abstract: Technical emulsions of Vaseline and water stabilized by anionic surfactant — sulfonol (SF), cationic surfactant — cetylpyridinium bromide (CPB) and their mixtures with polyacrylamide (PAA)

were obtained. It was shown that surfactant compositions with a polymer have a lower stabilizing effect on emulsions, which is associated with a decrease in the surface activity of surfactant – PAA complexes compared to individual surfactants. The isotherms of surface tension of surfactants – CPB and SF and their compositions with PAA — were obtained. A correlation was found between the surface tension of surfactant-PAA compositions and the demulsifying effect of surfactant-PAA compositions on Vaseline emulsions. The use of PAA compositions with surfactants opens up new possibilities for the development of effective demulsifiers.

Key words: emulsion, surfactant, polymer, emulsification, stability, demulsification

Введение

Проблемы стабилизации и дестабилизации эмульсий занимают видное место среди коллоидно-химических проблем. Это связано с широким использованием эмульсий на практике, в частности при добыче и переработке нефти, медицине, пищевой, лакокрасочной, легкой промышленности и в других областях народного хозяйства.

Как известно, сосуществование двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой, невозможно без участия стабилизатора. Эмульгирующее действие низкомолекулярных поверхностно-активных веществ ПАВ хорошо изучено [1], и имеющийся ассортимент ПАВ позволяет целенаправленно выбирать их для решения конкретных задач [2, 3]. Значительно меньше внимания уделено изучению эмульгирующего действия высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПАВ), несмотря на то, что именно они способны создать на межфазных границах высоковязкие, прочные адсорбционные слои, создающие мощный структурно-механический барьер (по Ребиндеру), способные предотвратить коалесценцию капель эмульсии [4, 5]. Однако полимеры не всегда оказывают стабилизирующее действие. Полимеры типа полиакриламида способны оказывать флокулирующее действие на гидросуспензии. Представляет интерес изучение действия полиакриламида (ПАА) на устойчивость эмульсий вазелинового масла с целью выявления его действия.

Поскольку основным фактором в стабилизации дисперсных систем является термодинамический фактор устойчивости пред-

ставляет также интерес изучение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПАА и их смесей для выявления влияния изменения поверхностного натяжения на устойчивость эмульсий вазелинового масла.

Объекты и методы исследования

В работе было проведено исследование эмульсий вазелинового масла, приготовленных в соотношении (1:1), стабилизированные анионным ПАВ-сульфоном (СФ), катионным ПАВ-цетилпиридиний бромистым (ЦПБ) различной концентрации и их смесей с растворами полимера ПАА ($M_r = 12$ млн.). Эмульсии получали с использованием механической мешалки типа миксера с не менее 1000 оборотов в минуту. Поверхностное натяжение водных растворов ЦПБ, СФ, ПАА и их смесей ЦПБ-ПАА и СФ-ПАА измерялось методом погруженной пластинки Вильгельми на приборе седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2 с использованием алюминиевой пластинки размером $(24 \times 24) \times 10^{-3}$ м [6]. Прибор создан на основе электронных весов и портативного компьютера. Все опыты проводились при комнатной температуре 20°C.

Результаты и их обсуждение

Одним из важных вопросов современной коллоидной химии является устойчивость дисперсных систем. Это определяет существование дисперсных систем, то есть вероятность их использования. Эмульсии являются представителями микрогетерогенных систем. Они широко используются в пищевой, фармацевтической, химической и неф-

тяной промышленности. Ионогенные ПАВ образуют на границах раздела фаз двойной электрический слой. Существенно, что для предотвращения прямого контакта и коалесценции капель нет необходимости в образовании сплошного защитного слоя, достаточно, если этот слой занимает 40-60% поверхности капли. Положение молекул ПАВ в зависимости от сочетания гидрофильных и липофильных свойств приводит к образованию адсорбционного слоя на границе раздела масло/вода. Вертикальная ориентация ионогенных ПАВ на поверхности раздела приводит к образованию слоя полярных групп – центров гидратации, создается защитный гидратный слой. Эти слои предотвращают коалесценцию капель, т.е. приводят к устойчивости эмульсий.

Стабильность эмульсии определяется временем жизни капель эмульсии до разделения системы на составляющие компоненты – воду и масло.

На рис.1 приведены зависимости времени жизни эмульсий вазелинового масла в присутствии ПАВ-цетилпиридиния бромистого ЦПБ (1), сульфанола (3) и смесей ЦПБ-ПАА (2), СФ-ПАА (4). Концентрация ПАА в смесях оставалась равной 10^{-3} осново-моль/л.

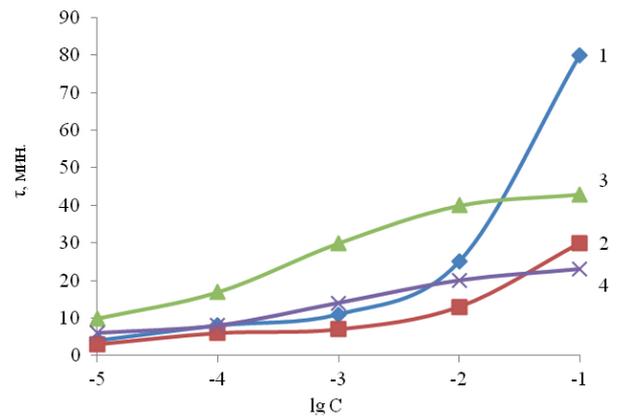
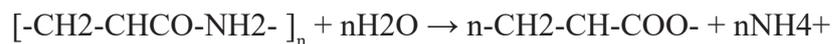
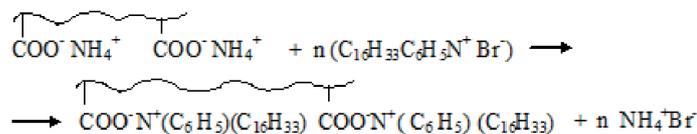


Рис. 1 – Время жизни эмульсий вазелинового масла в присутствии ПАВ – ЦПБ (1), СФ (3) и смесей ЦПБ-ПАА (2), СФ-ПАА (4). Концентрация ПАА в смесях 10^{-3} осново-моль/л

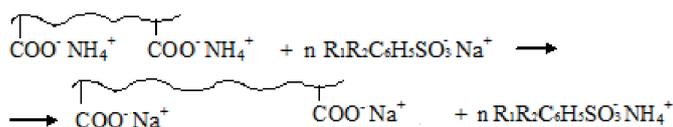
Как видно из рисунка 1 время жизни эмульсий растет в присутствии ПАВ-ЦПБ и СФ с ростом концентрации ПАВ и уменьшается для композиционных растворов смесей ЦПБ-ПАА и СФ-ПАА. Использование композиционных смесей ПАА с ПАВ приводит к разрушению эмульсий вазелинового масла. По-видимому, ПАА, гидролизуясь в воде, образует как положительные так и отрицательно заряженные полиионы, т.е. проявляет амфотерность:



Эти ионы оказывают флокулирующее действие на заряженные капли эмульсий. При использовании смесей ЦПБ с ПАА происходит их взаимодействие в растворе:



При использовании смесей СФ с ПАА:



Стабилизация эмульсий масло-в-воде определяется, главным образом, двумя факторами: во-первых, наличием заряда на границе раздела масло/вода и, следовательно, высокого энергетического барьера для слия-

ния капель, возникающего либо в результате преимущественной адсорбции ионов на поверхности масляных капель, либо в результате ионизации функциональных групп ПАВ; во-вторых – свойствами пленки на границе

раздела масло/вода, ее вязкоэластичностью, существенно зависящей от присутствия ПАВ, препятствующей разрыву пленки и укрупнению масляных капель в агрегаты больших размеров, т.е. коалесценции.

Таким образом, для эффективного разрушения эмульсий масло-в-воде одновременно требуется понизить электростатический барьер и обеспечить снижение стабилизирующей эффективности ПАВ. Несмотря на широкое использование для решения данной проблемы флокулянтов, оказалось, что нейтрализация поверхностного заряда капель эмульгированных продуктов соответствующей дозой противоположно заряженного флокулянта не всегда обеспечивает высокую эффективность разрушения эмульсий. Во многом это связано с высокой гидрофильностью большинства синтетических полимеров, в том числе высокомолекулярных полиакриламидов, которые приводят к резкому снижению эффективности гидрофобных взаимодействий в системе [7]. Традиционно для разрушения эмульсий масло-в-воде применяют полимеры на основе акриламида или его сополимеров с различным содержанием катионных групп, например сополимеры акриламида и метилакриламидопротриметил аммоний хлорида, содержащие от 5 до 90% по весу акриламида [8].

Несмотря на то, что, как правило, при увеличении содержания катионных групп в полимере его флокулирующая (разрушающая) способность повышается за счет более эффективной нейтрализации отрицательного заряда на поверхности масляных капель, при использовании таких полиэлектролитов возникает необходимость в точном расчете оп-

тимальной дозы и обеспечении высокой точности дозирования флокулянта. В противном случае высока вероятность резкого снижения эффективности, вплоть до полного отсутствия положительного эффекта в результате электростатической рестабилизации эмульсии адсорбированным флокулянтом. Кроме того, имеются сведения, что в ряде случаев [9] использование катионных полимеров, нейтрализующих заряд эмульсии, недостаточно для обеспечения эффективного разделения водной и органической фаз.

Одной из важных характеристик свойств поверхности является поверхностное натяжение растворов. Исследование поверхностного натяжения важно для полного понимания особенностей формирования поверхностного адсорбционного слоя. Кроме того, при изучении процессов стабилизации эмульсий также имеет важное значение поверхностное натяжение. Изучение поверхностного натяжения многокомпонентной системы имеет большое значение для моделирования многих процессов, в частности для получения и разрушения нефтяных эмульсий, в процессах получения эмульсии и суспензий в пищевой промышленности, в фармацевтике, в технологии производства красок, в адсорбционных процессах, в производстве процессов разделения, в микроэмульсиях. В работе были исследованы поверхностные свойства поверхностно-активных веществ ЦПБ и СФ и их смесей ЦПБ-ПАА и СФ-ПАА.

Об особенностях взаимодействия водных растворов мицеллообразующих ПАВ с ПАА можно судить по их изотермам поверхностного натяжения (рис.2 и 3).

Рис. 2 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов, ЦПБ, ПАА и смесей ЦПБ-ПАА, при температуре 298 К. Концентрация ПАА в смесях 10^{-3} осново-моль/л

1 – ЦПБ; 2 – ЦПБ-ПАА; 3 – ПАА

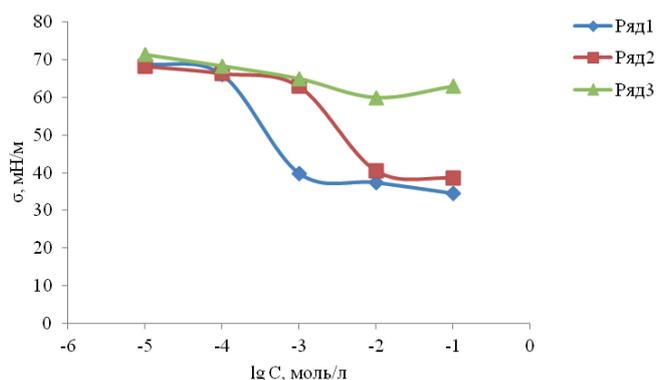
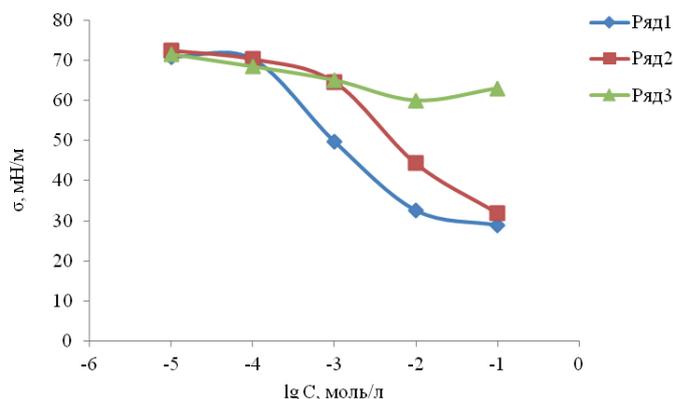


Рис. 3 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов СФ, ПАА и смесей СФ-ПАА, при температуре 298 К. Концентрация ПАА в смесях 10^{-3} осново-моль/л

1-СФ; 2 – СФ-ПАА, 3– ПАА



Из рисунков 2 и 3 видно, что равновесные значения поверхностного натяжения бинарных смесей ПАВ-ПАА занимают промежуточное положение между аналогичными изотермами отдельных компонентов. По всей вероятности, при этих концентрациях ПАА связывает молекулы ПАВ, уменьшая его концентрацию в растворе, и вклад ПАВ нивелируется.

Из рисунков 2 и 3 видно, что ПАА незначительно понижает поверхностное натяжение с ростом концентрации, тогда как для водных растворов ПАВ поверхностное натяжение с ростом концентрации понижается до значений ~37 мН/м для ЦПБ при 10^{-2} моль/л и ~32 мН/м для СФ при 10^{-2} моль/л.

Для смесей ПАВ-ПАА понижение поверхностного натяжения происходит только при значительном содержании ПАВ в смеси. Так, для смеси ЦПБ-ПАА при относительной концентрации $n=10$ (концентрация ЦПБ равна 10^{-2} моль/л, а ПАА 10^{-3} осново-моль/л) поверхностное натяжение равно 40,5 мН/м, для смеси СФ-ПАА при относительной концентрации $n=10$ (концентрация СФ равна 10^{-2} моль/л, а ПАА 10^{-3} осново-моль/л) поверхностное натяжение равно 44,2 мН/м. И только когда концентрация ПАВ превышает концентрацию полимера в 100 раз при $n=100$, поверхностное натяжение для смесей достигает значений приблизительно 30 мН/м.

То есть, согласно результатам исследования изотерм поверхностного натяжения, поверхностно-активные вещества увеличивают поверхностную активность полимера, только

при концентрациях ПАВ значительно превышающих концентрацию полимера.

Полученные данные изотерм поверхностного натяжения для ПАВ и их смесей с ПАА коррелируют с эмульгирующим и деэмульгирующим действием этих систем на вазелиновые эмульсии. Более низкие значения поверхностного натяжения для ПАВ соответствуют более высокому стабилизирующему действию на эмульсии и наоборот более высокие значения поверхностного натяжения для смесей соответствуют более низкому эмульгирующему действию смесей ПАВ-ПАА на вазелиновые эмульсии.

Таким образом, водные растворы смесей ПАВ-ПАА оказывают деэмульгирующее действие на вазелиновые эмульсии, по-видимому, полиакриламид связывает ПАВ и капли масла подобно его действию на взвешенные частицы в суспензиях, т.е. оказывает флокулирующее действие по нейтрализационному механизму.

Заключение

Показано, что водные растворы ПАВ – ЦПБ и СФ обладают более высоким эмульгирующим свойством по сравнению с смесями этих ПАВ с ПАА. Это связано с образованием между ПАВ и ПАА комплексов и ассоциатов, приводящим к существенному изменению гидрофильно-липофильного баланса ПАВ. ПАА благодаря своей амфотерной природе, гидролизуясь, образует заряженные полиионы, которые в эмульсиях нейтрализуют поверхностный заряд капель, независимо от знака заряда. ПАА оказывает на эмульсии флокулирующее

действие по нейтрализационному механизму. Получены изотермы поверхностного натяжения ПАВ – ЦПБ и СФ и их композиций с ПАА. Найдена корреляция между поверхностным натяжением композиций ПАВ-ПАА

и деэмульгирующим действием композиций ПАВ-ПАА на вазелиновые эмульсии. Это позволяет расширить область практического применения эмульгаторов и деэмульгаторов для различных отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. 2-е изд. Допол. и перераб. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
2. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ, 2009. – 528 с.
3. Бабак В.Г. Устойчивость микроскопических эмульсионных пленок, стабилизированных макромолекулами // Коллоидный журнал. – 1986. – Т. 48. – № 1. – С. 124-128.
4. Деркач С.Р., Левачев С.М., Кукушкина А.Н., Харлов А.Е. Вязкоупругость концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии неионного ПАВ. – 2007. – Т. 69. – С.170-177.
5. Мусабеков К.Б. Коллоидно-химические основы использования ассоциатов полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на границах раздела фаз: Диссерт....докт. хим. наук: – М.: МГУ, 1984. – 327 с.
6. Rame E. The interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997.- Volume 185. - P. 245-251.
7. Gray S.R., Harbour P.J., Dixon D.R. Effect of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the flotation of oil in water emulsions. // Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects. - 1997.- Volume 126 (2-3) – P.85-95
8. Raman Manjeri S. Method of resolving oil-in-water emulsions // Патент США №4160742, опубли. 10.07.1979
9. Sivakumar Ananthasubramanian, Murray Patrick Gerard. Use of hydrophilic dispersion polymers for oily wastewater clarification // Патент США №6036868, опубли. 17.03.2000