

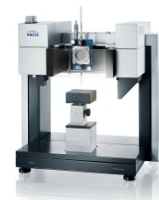
Application Report

Untersuchung zur Stabilität von Schäumen

Applikationsbericht: AR267d
Industrie: Tenside, Lebensmittel
Autor: Dr. C. Bilke-Krause
Dipl.-Phys. T. Schörck
Dr. T. Winkler
Datum: Mai 2010



Dynamic Foam Analyzer –
DFA100



Drop Shape Analyzer –
DSA100R

Methode:



Keywords:

Foam Stability, Foamability, Interfacial Rheology, Surfactants

Schäumverhalten und Schaumstabilität wässriger Tensidlösungen

Abstract

Produktions- und Reinigungsprozesse in der Industrie stellen hohe Anforderungen an eingesetzte Tenside. Neben Temperatur- oder pH-Stabilität wird ein definiertes Schaumbildungs- und -stabilitätsverhalten benötigt, welches ein breites Kapazitäts- und Zeitspektrum umfasst.

In vielen Bereichen, zum Beispiel beim Flotationstrennverfahren oder bei der Schaumreinigung, werden Schäume bewusst erzeugt. In anderen Bereichen wirken sich Schäume störend aus und müssen vermieden werden: Sie beeinträchtigen Mischprozesse durch Bildung einer Schaumphase, erhöhen das zu transportierende Volumen, beeinflussen Fließeigenschaften oder verschlechtern das Endprodukt, zum Beispiel beim Lackieren. Messungen der Schäumbarkeit und der Schaumstabilität bringen aus diesen Gründen wichtige Informationen.

Für flüssige Schäume verwendete Schäumbarkeits- und Stabilitätskennzahlen sind häufig auf einen bestimmten Messbereich beschränkt. Zum Beispiel können die für Ross-Miles-Werte benötigten Wartezeiten bei instabilen Schäumen nicht eingehalten werden, weil der Schaum schon vollständig abgebaut ist. Auch wird bei vielen Verfahren nicht reproduzierbar aufgeschäumt, was aber für den orts- und benutzerunabhängigen Vergleich von Parametern notwendig ist. Der Dynamic Foam Analyzer – DFA100 arbeitet mit standardisierbaren Aufschäumbedingungen und liefert die Schaumparameter t_{dev} und t_{tr} , welche stabile und sehr kurzlebige Schäume anhand eines am Zerfallsvorgang orientierten Phasenmodells beschreiben. Dadurch können eine Phase der reinen Drainage, eine anschließende Drainagephase mit parallelem Zerfall und eine dritte Phase, in der nur noch Zerfall stattfindet und die Drainage abgeschlossen ist, voneinander unterschieden werden.

In dieser Arbeit wurden drei Tenside mit geringer bis guter Schaumbildungsneigung und Schaumstabilität untersucht. Das Schäumungs- und Stabilitätsverhalten der Tensidlösungen konnte durch die mit dem DFA100 gemessene maximale Schaumhöhe h_{max} und den Parameter t_{dev} abgebildet werden. Vergleichende grenzflächenrheologische Messungen ergaben eine gute Korrelation zwischen den grenzflächenrheologischen Parametern und den Kennzahlen aus der Schaummessung.

Experimenteller Teil

Untersuchte Tenside

Unter den Tensiden mit geringer bis guter Schäumbarkeit sind die so genannten kryptoanionischen Alkylpolyglycoethercarboxylate¹ erfolgreich im Einsatz, die durch Kettenlängenvariation der hydrophoben Alkylgruppe und der polaren Polyetherkette an die jeweiligen Anforderungen bezüglich hydrophoben oder hydrophilen Verhaltens angepasst werden können.

Die für diese Arbeit untersuchten Tenside besaßen folgende Strukturen:

- | | |
|----------|--|
| A | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11-13}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{45}-\text{CH}_2\text{COONa}$ |
| B | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_{45}-\text{CH}_2\text{COONa}$ |
| C | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{CH}_2\text{COONa}$ |

Tensid A besteht zu 65-70% aus Molekülen mit einer C₁₂-Kette und zu maximal 25% aus Molekülen mit einer C₁₄-Kette. Tensid B besteht dagegen zu mindestens 98% aus Molekülen mit einer C₁₂-Kette und Tensid C zu mindestens 98% aus Molekülen mit einer C₈-Kette. Erwartet wird, dass die Schaumstabilität von A nach C abnimmt (Herstellerangabe).

Für die Messungen lagen die Tenside in einer Konzentration von 0,01% w/w in Wasser vor - die Konzentration lag für alle Proben deutlich unterhalb der CMC. Die Lösungen besaßen einen pH-Wert von 6 und eine Viskosität von 0,98 mPas. Die Messtemperatur betrug 21°C.

Schaumcharakterisierung

Die Messung der Schäumbarkeit und die Bestimmung des Parameters t_{dev} erfolgten mit Hilfe des Schaummessgeräts² DFA100.

1. Aufbau und Messablauf

Jeweils 50 ml der jeweiligen Tensidlösung wurden im Probengefäß des DFA100 vorgelegt (Abb.1a).

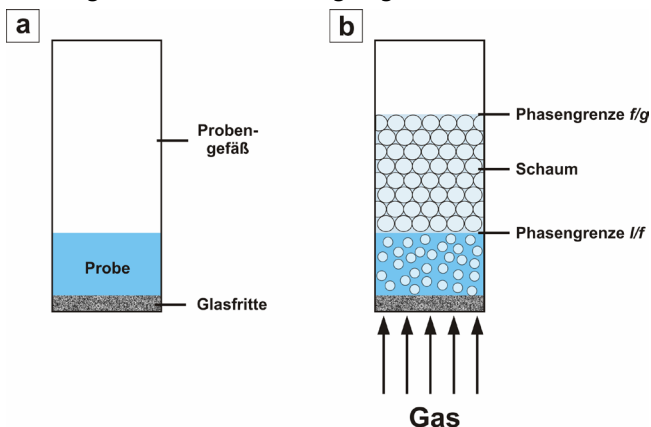


Abb. 1: Funktionsprinzip des Schaummessgeräts DFA100.

Über den porösen Boden (G2; Porengröße 40 - 100 µm) des Probengefäßes wurde die Lösung für 12 s mit Luft durchströmt (Volumenstrom $Q = 5 \text{ ml/s}$) und hierdurch reproduzierbar aufgeschäumt (Abb.1b). Während des Aufschäumens und danach wurden die Höhen der Flüssigkeitssäule h_l („l“ für „liquid“) und der Schaumsäule h_f („f“ für „foam“) *in situ* durch Messung der Lichttransmission zeitabhängig verfolgt (Abb. 2).

Die Messung erfolgt beim DFA100 mit Hilfe einer Leuchtdiodenreihe und eines Zeilensensors, zwischen denen sich die Säule befindet. Flüssigkeit und Gasphase sind lichtdurchlässig; die Phasengrenzen Flüssigkeit / Schaum (lf) und Schaum / Gas, also die obere und untere Grenze der Schaumsäule, werden anhand der Intensitätsänderung detektiert (Abb. 2).

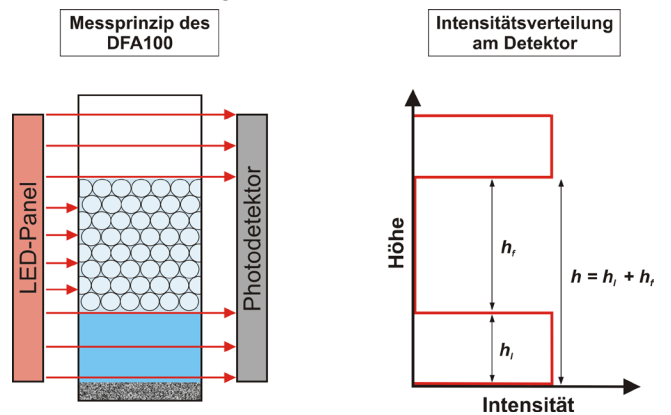


Abb. 2: Funktionsprinzip des DFA100.

Während des Aufschäumens steigt die Schaumhöhe h_f kontinuierlich an, wohingegen die Flüssigkeitshöhe h_l abnimmt (Abb. 3).

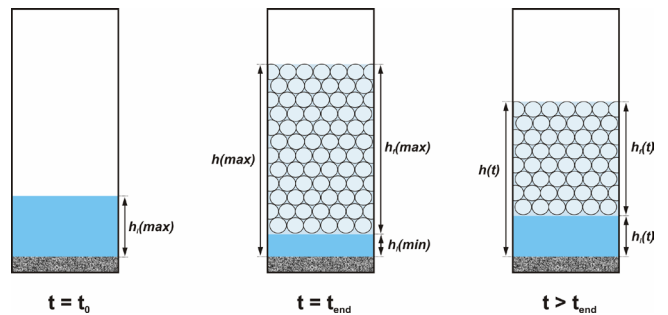


Abb. 3: Zeitliche Veränderung der Größen h_l , h_f und h .

Der Grund hierfür liegt darin, dass bei der Schaumbildung Flüssigkeit in der Schaumphase gebunden wird, wodurch sich das Volumen der Vorlageflüssigkeit verringert. Wegen des im Schaum eingebundenen Gasvolumens steigt zugleich die Gesamthöhe h ($h = h_l + h_f$).

Am Ende der Aufschäumzeit ($t = t_{End}$) weisen h und h_f einen Maximalwert und h_l einen Minimalwert auf. Im weiteren Zeitverlauf ($t > t_{End}$) findet dann ein Abbau der Schaumsäule statt, wodurch h und h_f sinken und der Flüssigkeitsspiegel h_l wieder steigt.

2. Bestimmung der Parameter t_{dev} und t_{tr}

Die Auflösung eines Schaums erfolgt in drei zeitlichen Phasen. Zunächst fließt Flüssigkeit aus der Schaumsäule ab (= „Drainage“), ohne dass diese zerstört wird. In dieser Phase bleibt die Gesamthöhe h konstant, da die Verkleinerung der Schäume h_f genau durch die Erhöhung des Flüssigkeitsspiegels h_l kompensiert wird. Das Ende der ersten Phase der reinen Drainage wird als Zeitpunkt t_{dev} („Deviation Time“; entspricht dem Zerfallsbeginn) bezeichnet.³ In der zweiten Phase beginnt der Schaum zu kollabieren, während der Drainageprozess noch weiterläuft. Die Gesamthöhe h nimmt in dieser Phase ab. Der Abschluss dieser Phase wird als t_{tr} („Transition Time“; entspricht dem Ende der Drainage) bezeichnet. In der dritten Phase ist die Drainage weitgehend abgeschlossen und die Schaumhöhe verringert sich vorwiegend aufgrund des Zerplatzens der Schaumlamellen. Die Gesamthöhe ändert sich hier mit geringerer Geschwindigkeit als in Phase 2.

An die Kurve des Zerfallsvorgangs wird ein mathematisches Modell angepasst. Im charakteristischen Kurvenverlauf der Gesamthöhe h (Abb. 4) kann t_{dev} anhand der beginnenden Abnahme der Gesamthöhe und t_{tr} anhand des Wendepunktes abgelesen werden.

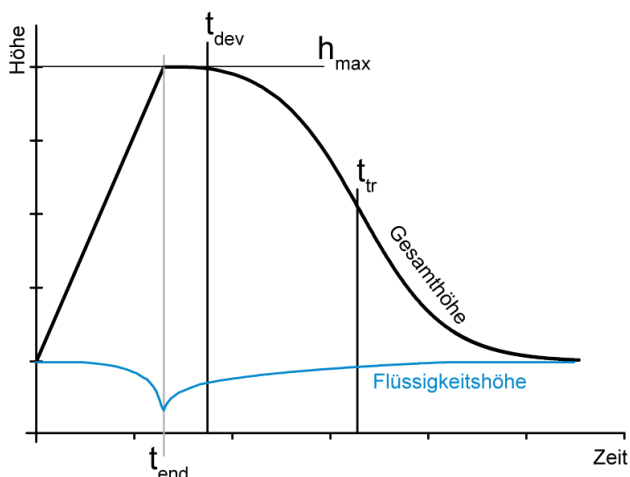


Abb. 4: Bestimmung des Aufschäum- und Zerfallsverlaufs anhand der Höhen h und h_l .

Sowohl t_{dev} als auch t_{tr} sind ein Maß für die Stabilität eines Schaums: Je höher der Zahlenwert, desto stabiler der Schaum.²

Die Schäumbarkeit einer Tensidlösung lässt sich direkt mit dem Maximalwert der Gesamthöhe h_{max} korrelieren.

Grenzflächenrheologische Messungen

Für die grenzflächenrheologischen Messungen wurde ein DSA100R von KRÜSS verwendet.

Die untersuchten Tensidlösungen wurden nach der „Oscillating Spherical Drop Method“ (OSDM) bezüglich ihrer grenzflächenrheologischen Eigenschaften untersucht.⁴ Bei dieser Methode wird der durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Druck der gekrümmten Oberfläche (Laplace-Druck) eines in seiner Größe sinoidal oszillierenden, kugelförmigen Tropfens gemessen. Bei Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen ist die aus dem Druck berechnete Oberflächenspannung eine Funktion der Zeit und der Oberflächengröße. Aus dem Kurvenverlauf der Oberflächenspannung werden der komplexe Grenzflächendilatationsmodul E^* , der Elastizitätsmodul (Speichermodul) E' sowie der Viskositätsmodul (Verlustmodul) E'' bestimmt. Der Zusammenhang zwischen diesen drei Größen lautet: $E^* = E' + iE''$. Ein Zusammenhang zwischen E^* und der Schaumstabilität konnte an ausgewählten Tensidsystemen dargestellt werden.⁵⁻¹⁰

Die hier vorgestellten Messungen wurden bei einer Oszillationsfrequenz von 0,2 Hz durchgeführt.

Ergebnisse

Messungen an Lösungen der Tenside A, B und C konnten zeigen, dass das dem Hersteller bekannte Schaumstabilitätsverhalten anhand des neuen, mit der Schaumstabilität korrelierenden Parameters t_{dev} dargestellt werden kann. Dieses Ergebnis konnte durch grenzflächenrheologische Untersuchungen der drei Tenside bestätigt werden.

Schäumbarkeit

Die Schäumbarkeit kann direkt an der maximalen Schaumhöhe am Ende der Aufschäumzeit abgelesen werden (Abb. 5).

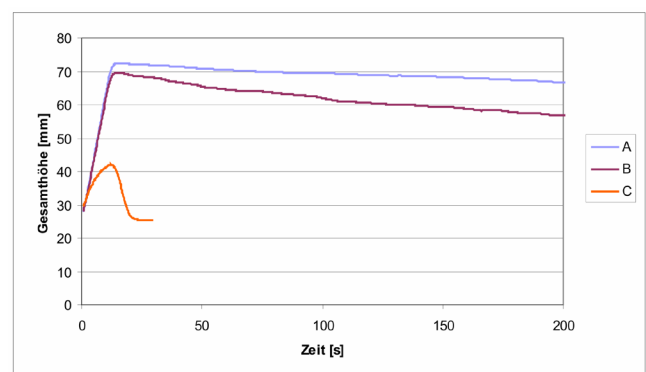


Abb. 5: Zeitabhängiger Verlauf der Gesamthöhe h für wässrige Lösungen der Tenside A, B und C ($c = 0,01\% \text{ w/w}$).

Die mit dem h_{max} -Wert verbundene Schäumbarkeit nahm in folgender Reihenfolge ab:

$$A \geq B \gg C$$

Schaumstabilität

Eine ähnliche Korrelation ergab die Bewertung der Stabilität der Schäume anhand des aus den Kurven in Abb. 6 bestimmten Parameters t_{dev} .

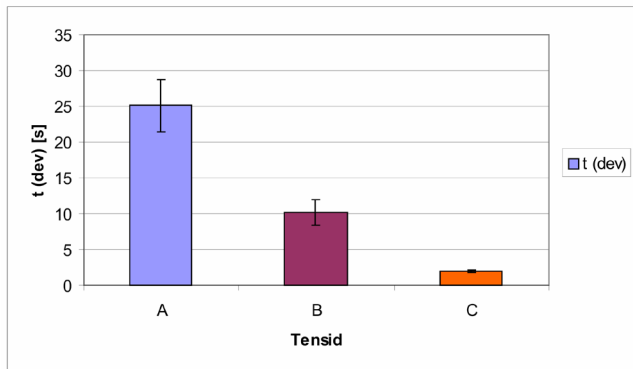


Abb. 6: Deviation Time t_{dev} für wässrige Lösungen der Tenside A, B und C ($c = 0,01\%$ w/w).

Aus Abb. 6 geht deutlich hervor, dass t_{dev} und damit die Schaumstabilität in der Reihenfolge

$$A > B > C$$

abnahm. Zugleich wird sichtbar, dass die Tenside A und B bei vergleichbarem Schaumbildungsverhalten (vgl. Abb. 5) deutliche Unterschiede im Stabilitätsverhalten aufwiesen. Möglicherweise hat die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Tenside A und B stärkeren Einfluss auf die Stabilität als auf die Schäumbarkeit.

Grenzflächendilatationsmodul

Zum Vergleich der Ergebnisse der Schäumungsmessung mit denen einer zweiten, unabhängigen Methode wurden die drei Tensidlösungen durch OSDM-Messungen charakterisiert. Abb. 7 zeigt die erhaltenen Parameter E^* , E' und E'' .

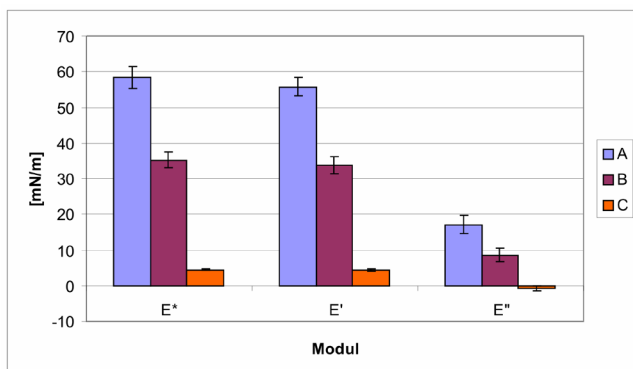


Abb. 7: Grenzflächendilatationsmodul E^* , Elastizitätsmodul E' und Verlustmodul E'' für wässrige Lösungen der Tenside A, B und C ($c = 0,01\%$ w/w).

Der Parameter E^* beschreibt die Stabilität der Schäume. Hier gilt: Je größer der Zahlenwert von E^* , desto stabiler der Schaum. E' ist der so genannte Elastizitätsmodul, für den in vielen Arbeiten ein Zusammenhang mit der Flüssigkeitsdrainage festgestellt wurde.⁵⁻¹⁰ E' sollte daher in enger Beziehung zum Parameter t_{dev} stehen.

Welches physikalische Phänomen der Verlustmodul E'' im Hinblick auf das Verhalten des Schäume beschreibt, ist Gegenstand aktueller Forschung. Dass ein hoher Wert von E'' mit einer hohen Schaumstabilität zusammenhängt, belegen zum Beispiel Untersuchungen an Fettsäurelösungen.

Aus Abb. 7 gehen zwei wichtige Sachverhalte hervor: Erstens bestätigen die Werte für E^* die Stabilitätsreihe $A > B > C$, die durch die Schäumungsmessungen ermittelt wurde. Zweitens zeigen die Daten, dass im Fall aller drei Tenside die Größe E^* stark vom Parameter E' dominiert war, was für einen starken Einfluss der Drainage auf die Schaumstabilität spricht. Im Fall der untersuchten Tenside ist der Drainageparameter t_{dev} daher gut zur Beschreibung der Schaumstabilität geeignet.

Ein relativer Vergleich zwischen den Drainageparametern t_{dev} und E' zeigt für alle drei Tenside eine exzellente bis gute Übereinstimmung (Abb. 8).

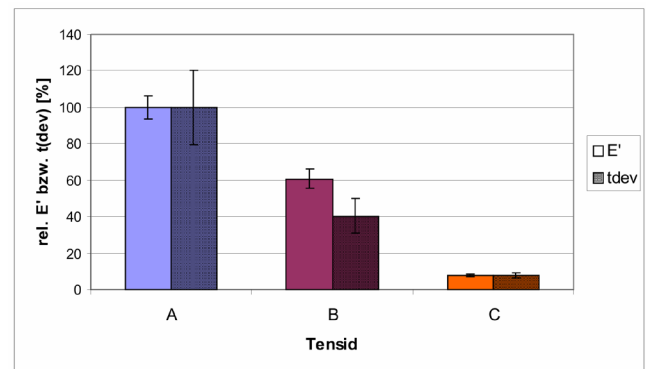


Abb. 8: Relativer Vergleich der Drainageparameter t_{dev} und E' .

Demnach stand bei den vorliegenden Tensiden der Parameter t_{dev} in direktem Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul E' .

Zusammenfassung

Die mit dem DFA100 gemessenen Schaumparameter beschreiben den Beginn des Schaumzerfalls nach einer drainagedominierten Phase (t_{dev}) und den Übergang in eine zerfallsdominierte Phase bei vernachlässigbarer Drainage (t_{tr}).

Der Parameter t_{dev} wurde für Lösungen dreier Alkylpolyglycoethercarboxylate bestimmt, die geringe bis gute Neigung zur Schaumbildung aufweisen. Dabei konnten die erwarteten Unterschiede in der Schäumbarkeit und der Schaumstabilität anhand der maximalen Schaumhöhe h_{max} und des mit der Schaumstabilität verbundenen Parameters t_{dev} dargestellt werden. Bei den Tensiden A und B konnten deutliche Unterschiede in der Schaumstabilität bei vergleichbarer Schäumbarkeit festgestellt werden.

Die aus den Ergebnissen für t_{dev} erhaltene Stabilitätsreihe **A > B > C** korreliert gut mit den aus OSDM-Messungen gewonnenen Größen E^* (Grenzflächendilatationsmodul) und E' (Elastizitätsmodul).

Der Parameter t_{dev} erwies sich somit als geeignet für die Charakterisierung der Tensidlösungen.

Ausblick

Bei den untersuchten Tensiden wurde die mit der Schaumstabilität korrelierbare Größe E^* durch den mit der Drainage verbundenen Modul E' dominiert. In diesem Fall konnte die Korrelation mit dem ebenfalls das Drainageverhalten beschreibenden Parameter t_{dev} nachgewiesen werden.

In künftigen Arbeiten wäre zu prüfen, ob der Parameter t_{dev} dieselbe deutliche Beziehung mit dem Stabilitätskriterium E^* zeigt, wenn E^* durch den Verlustmodul E'' dominiert wird.

Die Autoren danken Herrn Dr. Horst Denzer von der Kao Chemicals GmbH für die Bereitstellung der Proben, den regen Gedankenaustausch und die Erlaubnis zur Datenveröffentlichung.

Literatur

- ¹ H. Denzer, „Cryptoanionische Alkylpolyglycol-ethercarboxylate“, SEPAWA Kongressheft zum 56. SEPAWA Kongress in Würzburg, **2009**.
- ² K. Lunkenheimer, K. Malysa, G. Wienskol, B. Baranska. European Patent Bulletin of 16.01.2008 (Art. 97(3) EPC), European Patent No. 1 416 261 (03 024 885.0) (Application EPA 02024377, 31.10.02).
- ³ K. Lunkenheimer, K. Malysa, K. Winsel, K. Geggel, S. Siegel, „Novel Method and Parameters for Testing and Characterization of Foam Stability“, *Langmuir*, **2010**, 26, 3883-3888.
- ⁴ S.C. Russev, N. Alexandrov, K.G. Marinova, K.D. Danov, N. D. Denkov, L. Lyutov, V. Vulchev, C. Bilke-Krause, „Instrument and methods for surface dilatational rheology measurements“, *Rev. Sci. Instr.* **2008**, 79, 104102.
- ⁵ K. Malysa, R. Miller, K. Lunkenheimer, „Relationship between foam stability and surface elasticity forces: Fatty acid solutions“, *Colloids Surf.*, **1991**, 53, 47-62.
- ⁶ D. Langevin, „Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 88, 209-222.
- ⁷ C. Stubenrauch, V. B. Fainerman, E. V. Aksenenko, R. Miller, „Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Water/Air Interface“, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1505-1509.
- ⁸ C. Stubenrauch, Kh. Khristov, Foams and foam films stabilized by C_n TAB: „Influence of the chain length and of impurities“, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 286, 710-718.
- ⁹ E. Santini, F. Ravera, M. Ferrari, C. Stubenrauch, A. Makievski, J. Kragel, „A surface rheological study of non-ionic surfactants at the water-air interface and the stability of the corresponding thin foam films“, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, 298, 12-21.
- ¹⁰ E. Carey, C. Stubenrauch, „Properties of aqueous foams stabilized by dodecyltrimethylammonium bromide“, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 333, 619-627.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>