

泡沫体系的理论分析与配方设计

胡致远 胥洞菡

(复旦大学物理学系 上海 200433)

摘要: 本实验分析泡沫产生与存在的基本原理, 针对其特性设计合适的配方, 仔细考虑了起泡剂与稳泡剂的品种和用量, 观察实际效果, 最后用化学原料改良, 取得了良好的结果。

关键词: 泡沫 起泡剂 稳泡剂

Theoretical Analysis and Formula Design of the Bubble System

Zhiyuan Hu Donghan Xu

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: This experiment analyzes the fundamental principles of bubble producing and existing, and design suitable formula according to its characters by taking into account the kinds and quantity of foaming agent and foam stabilizing agent. After watching the real effect, we can adopt chemicals to do the experiment again to achieve fine results.

Key words: bubble foaming agent foam stabilizing agent

一、引言

泡沫的产生与水的表面张力有密切关系。表面张力是物体受到拉力作用时, 存在于其内部而垂直于两相邻部分接触面上的相互牵引力。纯水中, 水面水分子间的吸引力比水分子与空气间的吸引力强, 当这种吸引力差距过大时, 水分子之间过度黏合在一起, 泡沫不易形成, 相反地, 容易形成水滴。仅靠纯液体要形成稳定的泡沫是很困难的, 通常需加入一些表面活性物质, 降低水的表面张力, 才能形成泡沫。这些具有较好起泡性能的物质称为起泡剂。烷基硫酸钠和烷基苯磺酸钠都是很常用的起泡剂。有时还需要加入稳泡剂使已形成的泡沫更加稳定, 如月桂酰二乙醇胺。

从实用角度来看,泡沫在采油中的研究已有三十多年历史,且早已获得了应用,取得了一定的成效。其中,起泡剂所起的作用引人瞩目,虽然其使用量存在一个最佳值,但在恶劣条件下,通过适当提高起泡剂的使用量可以得到较好的泡沫性能^[1]。经过一系列的大量实验,目前已经筛选出了良好的起泡剂与稳泡剂,显著提高了泡沫体系的稳定性^[2]。

本文所研究的是单个泡沫,将配方来源分为生活用品与化工原料两个部分进行探索,用不同的方式检验配方的性能,获得了不错的效果,且具有现场进行实验演示的价值。

二、泡沫的概念及其稳定性

2.1 泡沫的概念

泡沫是气体和液体混合而成的多孔膜状分散体系,其中液体是连续相,气体是分散相,有时把分散相看成是内相,把连续相看成是外相。为了确定这种混合体系中相的状态,最常用的表示方法是米切尔法,即以常温常压下的泡沫质量 QF 来描述,表示为泡沫中气体体积与泡沫总体积之比。当 QF=0~0.54 时,混合体系为牛顿液体,即任一点上的剪应力都同剪切变形速率呈线性函数关系;当 QF=0.54~0.96 时为泡沫(其中 QF=0.7~0.96 时为稳定泡沫),表示为宾汉塑性流体,其剪应力与速度梯度仍成线性关系,但必须大于一定的值;QF>0.96 时,泡沫变成雾。

纯液体很难发起泡沫来,原因是表面张力不够小。气体在溶液中鼓气而形成泡沫满足公式:

$$R^3 = 3r\gamma / (2\Delta\rho g) \quad (1)$$

其中, R 为泡沫临界半径, $\Delta\rho$ 为气液密度差, γ 为表面张力系数, r 为毛细管口半径, g 为重力加速度。由式(1)可知:形成的泡沫大小与表面张力系数成正比。表面张力越低,对泡沫半径的要求越小,泡沫越容易产生,其稳定性越好^[4]。

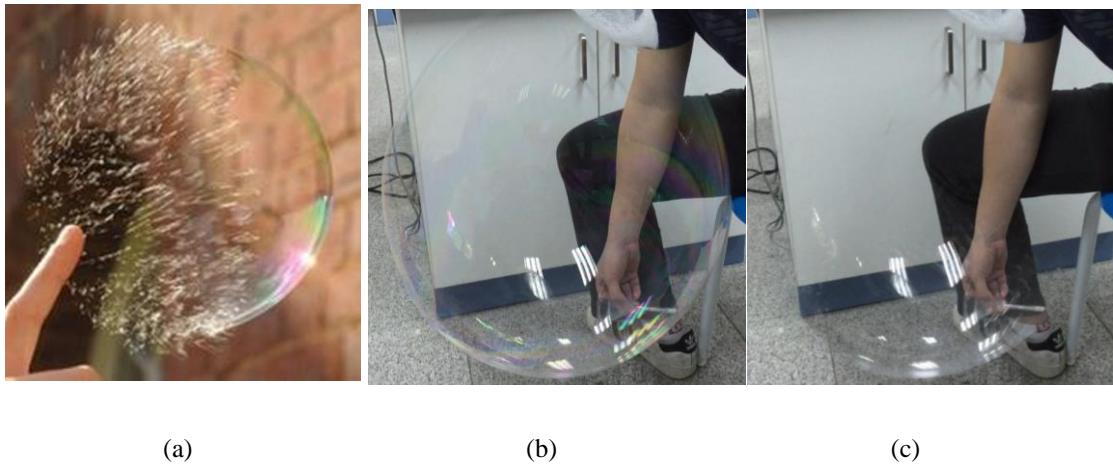
能形成稳定泡沫的液体必须有两个以上的组分。表面活性剂水溶液就是典型的易产生泡沫的体系。因为泡沫的表面是一种双层膜结构。表面活性剂分子移动

到两层膜上，亲水端待在水中，疏水端与空气接触。液体在两层膜之间流动。在工业技术中，由于生产要求，起泡剂体系通常由起泡剂、稳泡剂以及助剂等组成。

从根本上说，泡沫是一种热力学不稳定体系，只能够通过某些措施来延长其寿命。这样就必须了解泡沫的破裂机制和影响其稳定性的因素。

2.2 泡沫的破裂机制

泡沫破裂的直接原因在于双层膜结构被破坏。正常情况下，液体因为重力作用而向下流动，双层膜变得上薄下厚，一般所见的薄膜干涉即因此产生。到了一定程度时，顶层的膜结构撕开，最终造成整个泡沫的破裂。而在受到外力干扰时，膜也会破裂。其过程如图一所示。



图一 图(a)中，用手撕裂膜结构，从手那一点开始，泡沫逐渐破裂；图(b)(c)所示的是正常的泡沫中，水因为重力作用聚集在底部，达到一定程度后，泡沫顶部的膜结构强度不够，从顶部开始逐渐破裂。

以上因为重力因素导致泡沫破裂的情景常见于膜较厚的情况。在一个泡沫体系中，泡沫之间的气液流动而导致的破裂更为常见。

2.3 影响泡沫稳定性的因素

对于本实验所研究的单个泡沫来说，知道了泡沫破裂机制之后，可以知道泡沫的稳定性取决于两点：膜的变薄过程和破裂过程，分别对应膜之间水的流动速度与膜的机械强度。以下从不同角度分析影响这两个进程的因素。

2.3.1 配方的影响

起泡剂和稳泡剂的类型和浓度都会影响泡沫的稳定性。对于起泡剂，一般来说以阴离子表面活性剂为佳。当表面活性剂的浓度增大时，泡沫稳定性增大，在达到极大值后开始下降。良好的起泡剂或稳定剂在吸附层内必须有较强的相互作用，同时亲水端要有较强的水化能力。前者使膜有较高的机械强度，后者可提高液膜的表面粘度，降低流速。

2.3.2 泡沫自身的性质

2.3.2.1 表面张力系数

随着泡沫的生成，液体表面积增大，表面能增高。根据 Gibbs 原理，体系总是趋向于较低的表面能状态。而低表面张力可使泡沫体系能量降低，有利于泡沫的稳定。同时，低的表面张力也是泡沫能够形成的主因。

2.3.2.2 表面粘度

表面粘度指气液界面上由于膜的存在而引起表面层粘度的变化。表面粘度与泡沫的稳定性密切相关，表面粘度越大，膜的粘度越大，膜之间的溶液流速越小，膜变薄的速度变慢，泡沫的寿命也会更长^[3]。

2.3.2.3 溶液粘度

溶液粘度的增加，既使泡沫内液体不易流失，液膜变薄的速度变缓，又可以使气体在液膜中的溶解度降低，从而使稳定性增加。但溶液粘度仅为辅助因素，若不形成表面膜，溶液粘度再大，也不能形成稳定泡沫。因此，若体系中既有增高溶液粘度的物质，又有增高表面粘度的物质时，泡沫的稳定性可大大提高。

2.3.2.4 膜的机械强度

水与表面活性剂均属于小分子，形成的膜结构的稳定性很有限。为了弥补这一点，可以使用一些也具有亲水端与疏水端的大分子，如蛋白质，来加强膜结构的强度。但这必须与表面活性剂配合使用，因为蛋白质大分子从水中移至表面膜上的速度比较慢，需要先产生泡沫。

2.3.2.5 Gibbs 表面弹性和 Marangoni 效应

泡沫的表面膜变薄时，有两种机制促使其复原。一种是 Gibbs 表面弹性，膜变薄伴随着表面积增大，造成表面张力上升，由此形成的表面张力梯度会使膜有

收缩趋势。另一种是 Marangoni 效应，梯度作用下，表面活性剂沿着界面从低表面张力区向高表面张力区移动，使局部变薄的膜恢复均匀^[5]。

2.3.3 外界因素

2.3.3.1 压力

不同压力下，泡沫的稳定性不同。压力越大，泡沫越稳定。石油工业中，地层条件下的高压力就有利于泡沫的稳定。所以在地面压力条件下形成的稳定泡沫在地层条件下将会更加稳定。

2.3.3.2 温度

泡沫稳定性随温度增高而下降，但低温和高温下泡沫的破裂机制有所不同。低温下，液体流动致使膜达到一定厚度时，就呈现亚稳定状态，其根本原因是气体扩散。但在高温下，因为最上面的膜总是向上面凸的，弯曲膜对蒸发作用很敏感，温度越高蒸发越快，同时高温也会使得液体流速加快，在膜变薄到一定厚度时泡沫就会自行破灭。但若起泡剂溶解度能够随温度增高而增大，泡沫的稳定性却可增加。

2.4 泡沫稳定性的评价与调高

泡沫稳定性与诸多因素有关，一般用以下参数衡量：

2.4.1 表面张力

表面张力系数越小越好。根据 Gibbs 原理，表面能越高，体系越不稳定。当表面积一定或者增加时，表面张力的降低，表面能减小，且液膜间的压力减小，溶液流动速度变慢，稳定性增强。但是单纯的表面张力并不足以充分说明泡沫的稳定性，只有在膜结构达到一定强度时，表面张力越小，泡沫才越稳定。表面张力直接由起泡剂决定；

2.4.2 表面粘度

决定泡沫稳定性的关键因素是膜的机械强度，而膜的机械强度主要取决于表面吸附膜的坚固性，可以用膜溶液的表面粘度为其量度。因此表面粘度可用来表示泡沫的稳定性。表面粘度越大，膜的强度越大，泡沫也就稳定。

为达到目的,可采用一类稳泡剂。这类稳泡剂作为一种活性物质加入起泡液中,通过协同作用增强表面吸附分子间的相互作用,使表面吸附强度增大以提高泡沫的稳定性。常用的有硬脂酸胺、月桂醇、月桂酰二乙醇胺、十二烷基二甲胺氧化物等。

2.4.3 溶液粘度

溶液粘度大,第一可以增加膜表面强度,第二可以使液膜与表面膜邻近的液体不易排出,泡膜厚度变小的速度减慢,因而延缓了泡沫破裂的时间,增加了泡沫的稳定性。但这仅是一个辅助指标,若无表面膜的形成,即使内部粘度再高,也不一定形成稳定的泡沫。

为此可以使用二类稳泡剂,它可以提高溶液粘度,并能形成弹性薄膜。常用的增粘剂有可溶性淀粉和合成龙胶等。一般二类稳泡剂要比一类稳泡剂效果更明显,因而在现场上被广泛使用。

三、实验过程

3.1 起泡剂与稳泡剂的选择

整个实验分为两个部分:生活用品实验与化工原料实验。前者使用一些生活中常见的事物进行实验,过程简便安全,但效果较差,成本也较高。后者通过直接采购化工原料加以调制,效果极佳,往往能够得到很好的泡沫,且成本低廉,但化工原料毕竟有一定危害,且调配过程中可能产生新的物质,容易发生意外。

3.1.1 起泡剂

常见的起泡剂又称表面活性剂,是同时具有亲水端与疏水端的小分子,能够显著改变溶液界面的性质。日常所用的洗发水中所含有的月桂醇聚醚硫酸酯钠(AES)就属于常见的起泡剂。

根据表面活性剂的化学结构,可将其分为阴离子型,阳离子型,两性离子型和非离子型。其中阴离子型比较常见,优点是价格低廉且效果优良,缺点是抗电解质能力差,容易受水中的钙镁离子的影响,代表性物质有硬脂酸,十二烷基苯磺酸钠。生活中常见的可以起泡的物品有洗发水,洗衣粉,洗洁精等,均可以拿来实验。

3.1.2 稳泡剂

一类稳泡剂可以增强膜的机械强度，一些生物大分子如蛋白质，可以直接起到这样的效果，因为无论水还是表面活性剂都是小分子，缺少大分子的坚固性。其余如淀粉，纤维素等也可以尝试，但这些生物大分子需要考虑溶解度的问题。二类稳泡剂要求增强溶液粘度，生活中常见的有蜂蜜，胶水，甘油等。化工上使用的有 CMC、XC、HPAM、可溶性淀粉和合成龙胶，考虑到化工原料的毒性，本实验将化工稳泡剂的范围限制在几种之内。

3.1.3 原料的确定

两部分的实验对于原料的选择如下表所示：

表一 不同原料的选择

	生活用品实验	化工原料实验
起泡剂	洗发水，洗衣粉，洗洁精	十二烷基硫酸钠，十二烷基苯磺酸
稳泡剂	蛋白粉，甘油，胶水，蜂蜜	羧甲酸纤维素钠，淀粉，改性硅树脂聚醚乳液

3.2 实验结果

3.2.1 生活用品实验

经过反复比较，发现三种起泡剂中，洗发水的效果最好，而且可以与各种稳泡剂形成较好的搭配，不大容易受到稳泡剂的影响。所以最终选择了洗发水作为标准的起泡剂，但最终得到的并非溶液，而是一种乳浊液，这使得测量其表面张力系数变得不可能。参考洗发水的成分表，可知其中的有效成分为月桂醇硫酸酯钠，月桂醇聚醚硫酸酯钠(AES)和椰油酰胺丙基甜菜碱。

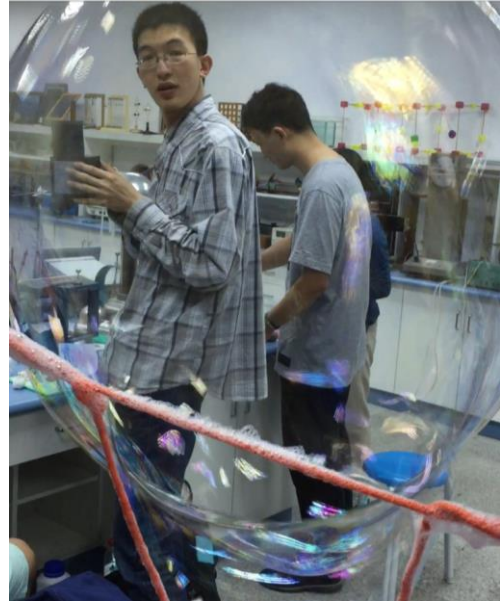
蛋白质作为生物大分子，可以起到加强膜的机械强度的作用，而剩下的三种稳泡剂的作用是增强溶液粘度。在此基础上，对四种稳泡剂进行不同比例的调配。蛋白粉作为固体，溶解度有限，量不宜多，且饱和后泡沫的稳定性反而有所折扣，吹的过程中很容易脱落，触地破裂。三种增强粘度的稳泡剂中，蜂蜜的效果最佳，胶水其次，甘油最差，实验结果与二类稳泡剂的粘度有直接关系。

得到的最佳实验配方为：200mL 清水+100mL 洗发水+1 勺蛋白粉（约 1.2g）+10mL 蜂蜜(+10mL 甘油)，甘油的重要性不大。得到的泡沫直径最大可达 60cm，

存在时间为 2min。对这个配方，我们吹出的单个泡沫与用电风扇“吹”出的泡沫可参见图二。



(a)



(b)

图二 (a)图为吹出的单个泡沫，(b)图为用电风扇吹出来的泡沫，最大时可容纳半个人的身体。

3.2.2 化工原料实验

3.2.2.1 化工原料说明

(1)十二烷基硫酸钠：白色或淡黄色粉状，溶于水，对碱和硬水不敏感。有去污、乳化和优异的发泡力，是一种阴离子表面活性剂。其生物降解度 $>90\%$ ，可用作牙膏和洗发水的起泡剂。对于呼吸道有刺激。

(2)十二烷基苯磺酸：一种阴离子表面活性剂，为棕色粘稠性液体。对人体有一定伤害：眼睛——眼烧伤，皮肤——皮肤烧伤，可通过皮肤吸收，食入——吞食有害，消化道烧伤，吸入——吸入烧伤呼吸道。

(3)羧甲基纤维素钠：葡萄糖聚合度为 100~2000 的纤维素衍生物，白色纤维状或颗粒状粉末。无臭，无味，有吸湿性，不溶于有机溶剂。食品工业中用作增稠剂，日用化学工业中可用作黏结剂。

(4)淀粉：葡萄糖分子聚合而成的多糖，白色粉末状。无臭，无味，有吸湿性。不溶于冷水。

(5)硅树脂聚醚乳液：简称 MPS，作为稳泡剂组分使用在泡沫剂产品中，可用于各种阴离子表面活性剂组合物的泡沫配方中。由于安全参数的未知性，不能用于食品或者化妆品行业。

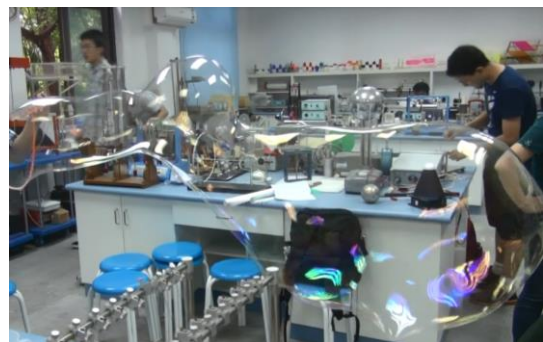
3.2.2.2 实验结果

实验中应用到了三种化工原料，都闻到了奇怪的味道，混合搅拌后有刺激性气味产生，可能有毒，且用手接触溶液后，都出现了脱皮的现象，推测是因为十二烷基苯磺酸的毒性造成的。建议化工原料只要满足效果即可，不宜多量。

配料中的羧甲基纤维素钠具有一定的抗高温能力，能够始终保持有较高粘度，在溶液中加入一定浓度的羧甲基纤维素钠后，可以提高膜强度，减缓排液时间。但实验发现羧甲基纤维素钠的溶解度太小，这与添加化工原料后水变为有机溶液有关，最终只选用了淀粉。剩余的原料经过调配，得到的比例为：100mL 清水+2.5g 十二烷基硫酸钠+3.5g 淀粉+5mL 十二烷基苯磺酸+6mL 硅树脂聚醚乳液。实验效果如图三所示。



(a)



(b)



(c)

图三 图(a)、(b)是用电风扇吹出的泡沫，长度已达两米，很有弹性，图(c)是用吸水的棉布拉出泡沫形成了帘子，可以前后抖动但膜不会破，说明韧性非常好。

3.2.2.3 演示实验效果

薄膜干涉是光学中的一个重要概念，但纯粹的理论推导过于抽象，为便于学生透彻理解，可以采用本实验所配制的溶液进行课堂演示。如图四所示，最终得到的薄膜延展性极佳，人站在凳子上仍然可以继续将其拉长，且能持续一段时间，稳定性也很好，完全满足课堂演示的要求。演示中需要注意的是，最好是用棉织品拉起膜，因为棉可以吸收一部分溶液，不断补充膜中间所流失的水分，从而延长膜的寿命。如果使用的是化纤或者金属，就比较难达到这种效果。



图四 课堂演示薄膜干涉

四、结束语

本实验在掌握了泡沫的相关概念的基础上，探究了泡沫的产生原因及影响其稳定性的因素。针对这些因素，从生活用品和化工原料两个角度探究泡沫配方的最佳设计，取得了令人满意的效果，并在最终实现了薄膜干涉的课堂演示实验。

参考文献

1. 赖崇伟，新型抗油、抗盐起泡剂体系的研究，四川大学硕士学位论文，2007.04
2. 刁素，高温高盐泡沫体系及其性能研究，西南石油大学硕士学位论文，2006.04
3. 曲彦平，杜鹤桂，葛利俊，表面粘度对泡沫稳定性的影响，沈阳工业大学学报，Vol.24 No.4
4. 王晓东，有机无机微泡体系的研究及在钻井上的应用，山东师范大学硕士学位论文，2012.04
5. 曹嫣嫔，高温高盐泡沫提高采收率技术研究，山东大学硕士学位论文，2007.03
6. 王克亮，杜姗，稳泡剂对泡沫性能影响室内实验研究，内蒙古石油化工，2008年第22期