

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ ТА ОЛИВНО-ТОЛУОЛЬНИХ ФАЗ

Національний університет “Львівська політехніка”  
УкрНДІНПМАСМА, Київ  
ПРАД «УНДІПП ім. Т.Г. Шевченка», Львів

Досліджено поверхневу активність водних розчинів метанолу, етанолу та оливно-толуольних сумішей. Розрахунками за рівнянням Джіріфалько-Гуда та сталагмометричним методом визначено міжфазну поверхневу енергію на межі поділу водно-спиртових розчинів та оливно-толуольних сумішей. Показано, що рівняння Джіріфалько-Гуда можна застосовувати для розрахунку міжфазної енергії у гетерогенній системі водно-метанольних або водно-етанольних розчинів з оливно-толуольними сумішами за умови змінних значень емпіричного параметра  $\Phi$ , обчисленого за експериментальними даними.

Утворення надлужних пластичних мастил відбувається в емульсії II типу, сформованій з водно-спиртового розчину та оливно-толуольної суміші [1,2]. Водно-спиртові розчини утворюють в оливно-толуольних сумішах краплі нанометрових розмірів [3], в яких у процесі карбонатації утворюються наночастинки, які формують тиксотропні наносистеми, що забезпечує високі функційні характеристики надлужних мастил [4]. Ефективність процесів, що відбуваються в наночастинках і на міжфазних поверхнях, стійкість та розшарування цих систем залежать від поверхневої енергії на межі поділу органічної й водно-спиртової фаз. Тому для її коректного оцінювання необхідно застосувати розрахункові та експериментальні методи.

Розрахунок міжфазної енергії між двома рідинами здійснюють декількома способами. За відомим правилом Антонова її визначають так:

$$\sigma_{12} = \sigma_2 - \sigma_1,$$

де  $\sigma_1$  та  $\sigma_2$  – поверхневий натяг рідин на межі з повітрям.

Однак це співвідношення виконується тільки в окремих випадках і не має універсального характеру. Значно ширше для розрахунку міжфазної енергії в різноманітних системах з двома рідинами, що не змішуються, застосовують рівняння Джіріфалько-Гуда [5].

Метою роботи було дослідження міжфазної поверхневої енергії водно-спиртових розчинів та оливно-толуольних сумішей.

У експериментах використано оливу МС-20

(таблиця), дистильовану воду, етанол марки «Люкс» (ДСТУ 4221), метанол LAB-SCAN (Ірландія), толуол «ч.д.а.» (ГОСТ 5789–78), неонол 9–10 (ТУ 38.103625-87), вазелінову оливу китайського виробництва ( $n_d^{20}=1,477-1,481$ ,  $\eta=6,27-8,81$  мм<sup>2</sup>/с, вміст вільних жирних кислот не більше 1%).

Характеристики нафтової оливи МС-20

В'язкість, мм <sup>2</sup> /с	Груповий вуглеводневий склад, мас.%				
	50 <sup>0</sup> С	100 <sup>0</sup> С	парафіно-нафтени	ароматичні вуглеводні	смоли
144,3	19,5	72,0	легкі	середні	1,7

Поверхневий натяг на межі з повітрям визначали за методом проскакування бульбашки (метод Ребіндера), з використанням формули

$$\sigma_x = \sigma_o \frac{P_x}{P_o}, \tag{1}$$

де  $\sigma_x$  – поверхневий натяг досліджуваного розчину;  $\sigma_o$  – поверхневий натяг води або толуолу;  $P_x$  – тиск, за якого відбувалося проскакування бульбашки в розчині, мм спиртового стовпчика;  $P_o$  – тиск за якого відбувалося проскакування бульбашки у воді або у толуолі, мм спиртового стовпчика.

Значення поверхневого натягу розраховували за формулою (1), використовуючи у випадку водно-спиртових систем для порівняння воду, а у випадку оливно-толуольних сумішей – толуол.

Методику визначення поверхневого натягу апробували на водних розчинах неонолу 9–10, поверхневий натяг яких, визначений під час екс-

периментів становив 33–34 мДж/м<sup>2</sup>, що збігається з літературними даними [6].

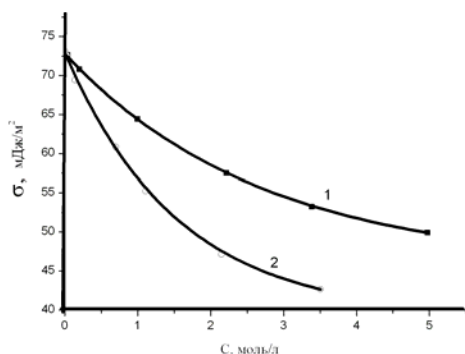


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу водного розчину від концентрації спиртів визначена методом проскакування бульбашки: 1 – метанол; 2 – етанол

У разі переходу від метанолу до етанолу виконується правило Дюкло-Траубе [7], а поверхневий натяг оливно-толуольних сумішей мало залежить від вмісту компонентів та лежить у межах 28–30 мДж/м<sup>2</sup>.

Міжфазний натяг між органічними та водно-спиртовими фазами визначали сталагмометричним методом та розраховували за рівнянням Джіріфалько–Гуда [5].

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2}, \quad (2)$$

де  $\sigma_1$  – поверхневий натяг водно-спиртових розчинів на межі з повітрям;  $\sigma_2$  – поверхневий натяг оливно-толуольних сумішей на межі з повітрям.

Для вимірювання міжфазного натягу на межі поділу водно-спиртові розчини – олива використовували сталагмометр з діаметром капіляра 0,0005 м, у який наливали водно-спиртовий розчин. Носик сталагмометра занурювали в оливу, формували та відділяли краплі впродовж двох чи більше хвилин. Масу оливи до експерименту та масу оливи після падіння не менше п'яти крапель вимірювали на аналітичній вазі з точністю 0,0002 г. Маси крапель лежали в межах від 0,0966 г до 0,1630 г. Міжфазний натяг розраховували за формулою (3) [8]

$$m_{кр} = 2\pi \cdot r \cdot \sigma. \quad (3)$$

Методику визначення міжфазного натягу апробували на гетерогенній системі вазелінова олива – вода. Значення міжфазного натягу, встановлене під час наших експериментів дорівнювало 120,8 мДж/м<sup>2</sup>, що близько до літературних даних [9].

Міжфазний натяг за рівнянням 2 розраховували, приймаючи що значення емпіричного параметра  $\Phi$  у рівнянні Джіріфалько–Гуда дорівнює

0,5 та 1,2. У останньому випадку, згідно з розрахунками, за певної концентрації спиртів отримали від'ємні значення поверхневої енергії, що суперечить експериментальному факту незмішування метанолу, етанолу та їх водних розчинів з оливою. Враховуючи це, прийнято, що максимальне значення параметра  $\Phi$  у розрахунках дорівнює 1.

Розрахунок за рівнянням 2 здійснювали з використанням таблиць Excel та подавали одержані залежності площинною у координатах поверхневий натяг оливно-толуольна суміш – водно-спиртовий розчин та міжфазний натяг між органічною та водно-спиртовою фазами (рис. 2–5).

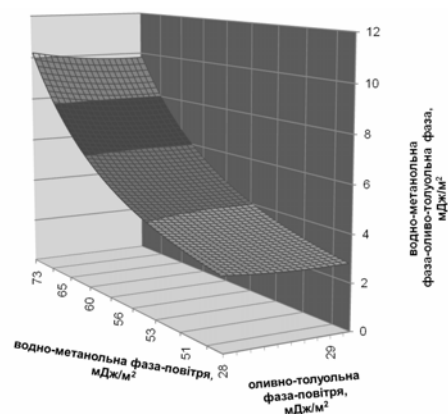


Рис. 2. Міжфазна поверхнева енергія у системі водно-метанольний розчин – оливно-толуольна суміш за значень емпіричного параметра  $\Phi=1$

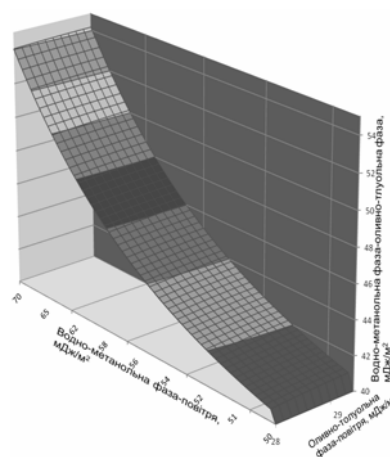


Рис. 3. Міжфазна поверхнева енергія у системі водно-метанольний розчин – оливно-толуольна суміш за значень емпіричного параметра  $\Phi=0,5$

Істотна відмінність між розрахованими мінімальними та максимальними значеннями міжфазного натягу на межі поділу водно-спиртових та оливно-толуольних фаз (рис. 2–5) дала змогу експериментально знайти цей параметр сталагмометричним методом.

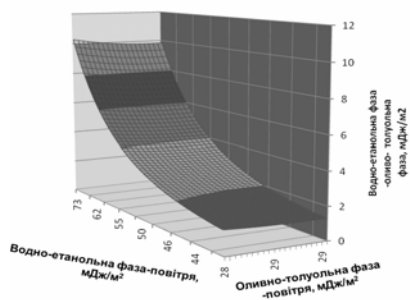


Рис. 4. Міжфазна поверхнева енергія у системі водно-етанольний розчин – оливно-толуольна суміш за значень емпіричного параметра  $\Phi=1$

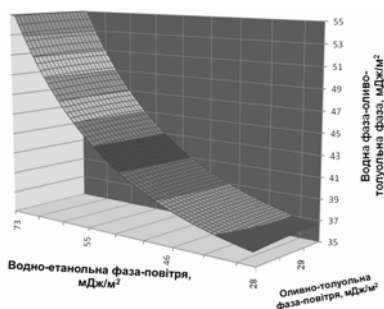


Рис. 5. Міжфазна поверхнева енергія у системі водно-етанольний розчин – оливно-толуольна суміш за значень емпіричного параметра  $\Phi=0,5$

Знайдені значення міжфазного натягу (крива 1, рис. 6,7) не збігаються з розрахованими за рівнянням Джіріфалько-Гуда (крива 2, рис. 6,7).

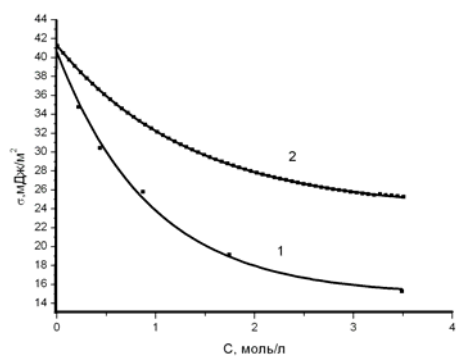


Рис. 6. Залежність міжфазного натягу між в одно-етанольним розчином та оливою МС-20, визначена експериментально (1) та розрахована за поверхневими натягами на межі з повітрям згідно з рівнянням Джіріфалько-Гуда за значення параметра  $\Phi=0,66$  (2)

Встановлені розбіжності між визначеними та розрахованими величинами міжфазної енергії свідчать про те, що значення параметра  $\Phi$  у рівнянні Джіріфалько-Гуда не є сталими і залежать від вмісту спирту у водному розчині. Відповідно за встановленими міжфазними натягами на межі водно-спиртовий розчин – олива, водно-

спиртовий розчин – повітря та оливно-толуольний розчин – повітря за рівнянням Джіріфалько-Гуда розраховували значення параметра  $\Phi$  (рис. 7)

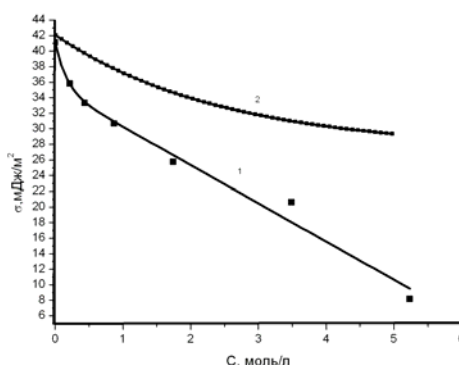


Рис. 7. Залежність міжфазного натягу між водно-метанольним розчином та оливою МС-20, визначена експериментально (1) та розрахована за поверхневими натягами на межі з повітрям згідно з рівнянням Джіріфалько-Гуда за значення параметра  $\Phi=0,65$  (2)

$$\Phi = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}}{2\sqrt{\sigma_1\sigma_2}}$$

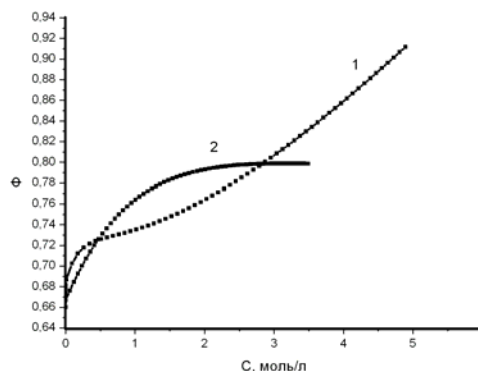


Рис. 8. Залежність значення емпіричного параметра  $\Phi$  у рівнянні Джіріфалько-Гуда від концентрації метанолу (1) та етанолу (2) у водному розчині

Виявлена залежність параметра  $\Phi$  від концентрації спирту вказує на зміну природи взаємодій між оливною системою та водно-спиртовими розчинами. Зокрема, зростання  $\Phi$  зі збільшенням концентрації спирту зумовлене збільшенням дисперсійної складової у взаємодіях між водно-спиртовими та оливними фазами.

Згідно з результатами дослідження рівняння Джіріфалько-Гуда можна застосовувати для розрахунку міжфазної енергії у гетерогенній системі водно-метанольних або водно-етанольних розчинів з оливно-толуольними сумішами за умови змінних значень емпіричного параметра  $\Phi$ , обчисленого за експериментальними даними.

Міжфазний натяг на межі водно-метаноль-

них та оливно-толуольних фаз більший, ніж на межі водно-етанольних та оливно-толуольних фаз, що надає певну перевагу метанолу для утворення тиксотропних наносистем під час формування надлужних мастил.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Нове надлужне алкілсаліцилатне мастило* / Є.В. Кобилянський, Л.М. Дугіна, В.В. Лопатюк, Г.Г. Кравчук // *Мастильні матеріали та присадки: Тези допов. УІІ Міжнародна науково-технічна конф.* – Бердянськ, 2003. – С.133.
2. *Kobylyansky E. Mishchuk O Ishchuk Yu The Overbased Lubricating Grease: Regularities and Peculiarities of Properties* // *Chemistry and Chemical Technology* // 2011. – Vol.5. – № 2. – P.231-239.
3. *Королева М.О., Юртов Е.В.* Влияние ионной силы дисперсной фазы на Оствальдово созревание в обратных эмульсиях // *Колл. журн.* – 2003. – Т.65. – № 1. – С.47-50.
4. *Nanotechnologies in Lubricating Materials – Ideas and Prospects* / E. Kobylyansky, Yu. Ishchuk, M. Altshuler, O. Makedonsky // *Eurogrease.* – 2004. – № 4. – P.5-13.
5. *Елисеєва В.И.* Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
6. *Чичканов С.В., Проскурина В.Е., Мягченков В.Е.* Оценка критической концентрации мицеллообразования ионогенных и неионогенных ПАВ по данным модифицированного метода сталагмометрии // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* – 2002. – № 9. – 33-36.
7. *Волошинець В.А.* Фізична та колоїдна хімія: Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посіб. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 196 с.
8. *Муратова Е.И., Ермаков А.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы: лабораторные работы сост.– Тамбов: Изд-во Тамб. гос. ун-та, 2006. – 48 с.
9. *Перельман В.И.* Краткий справочник химика. – М.-Л.: Химия, 1964. – 297 с.

Надійшла до редакції 25.03.2013