

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКИХ И ТВЕРДЫХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и Р. М. КАМАЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 XII 1972

На основе полученного ранее авторами уравнения изотермы поверхностного натяжения (σ) многокомпонентных растворов предложен способ вычисления поверхностного натяжения твердых некристаллических веществ и расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения ($d\sigma/dT$) двойных органических неполимерных растворов. Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

В настоящее время не существует прямых методов измерения поверхностного натяжения (σ) высоковязких и твердых некристаллических веществ.

С другой стороны, для этих целей не может быть использовано ни одно из существующих уравнений [1,2] изотермы поверхностного натяжения, так как в этих уравнениях состав раствора выражен в мольных долях, чего в общем случае нельзя сделать при полимерных растворах. Поэтому для определения σ указанных веществ пользуются экстраполяцией уравнения политермы поверхностного натяжения расплава к температурам твердого состояния или уравнения изотермы σ двойного раствора к концентрации чистого растворенного вещества. Однако такой способ нахождения σ не может дать надежных значений поверхностного натяжения указанных веществ.

Используя свойство аддитивности парахора (P) [3] раствора и понятие среднего молекулярного веса (μ) раствора, мы получили [4] новое уравнение изотермы поверхностного натяжения, которое в случае бинарных растворов записывается в следующем виде:

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = \rho \left(\frac{\sigma_1^{\frac{1}{2}}}{\rho_1} C_1 + \frac{\sigma_2^{\frac{1}{2}}}{\rho_2} C_2 \right), \quad (1)$$

где ρ — плотность раствора; σ_1 , ρ_1 , C_1 и σ_2 , ρ_2 , C_2 — поверхностное натяжение, плотность и весовая доля первого и второго компонентов.

Уравнение (1) особенно удобно для случая полимерных растворов, поскольку в нем отсутствуют молекулярные веса, а состав раствора выражен в весовых долях.

Будем считать компоненту «1» растворителем, компоненту «2» растворимым полимерным веществом. Воспользовавшись выражением парахора (P_1) для растворителя

$$P_1 = \mu_1 \frac{\sigma_1^{\frac{1}{2}}}{\rho_1},$$

где σ_1 , ρ_1 , μ_1 — соответственно поверхностное натяжение, плотность и молекулярный вес растворителя, из выражения (1) найдем

$$\sigma_2 = \left[\left(\frac{\sigma_1^{\frac{1}{2}}}{\rho} - \frac{P_1}{\mu_1} C_1 \right) \frac{\rho_2}{C_2} \right]^4. \quad (2)$$

Но P_1 можно рассчитать по атомным инкрементам [5]; поэтому из выражения (2) следует, что для вычисления поверхностного натяжения растворенного вещества достаточно измерить плотность и поверхностное натяжение раствора, а также плотность растворенного вещества.

Для случая органических неполимерных растворов нами получено [4] уравнение изотермы поверхностного натяжения, которое для двойных растворов запишется в виде:

$$\sigma = \left[\rho \left(\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2 \right) \right]^K, \quad (3)$$

$$K = \frac{\lg(\sigma_1 \cdot X_1 + \sigma_2 \cdot X_2)}{\lg \left[\rho \left(\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2 \right) \right]}, \quad (4)$$

где P_2 , μ_2 — парахор, молекулярный вес второго компонента. X_1 и X_2 — мольные доли этих компонентов.

Так как парахор веществ в широких интервалах температур остается постоянным, то выражение

$$\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2 \quad (5)$$

не будет зависеть от температуры. Тогда поверхностное натяжение раствора будет определяться температурным изменением его плотности, а уравнение (1) изотермы σ перейдет в уравнение политермы поверхностного натяжения.

Учитывая постоянство суммы (5) и дифференцируя выражение (3) по температуре, найдем выражение для температурного коэффициента поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$):

$$\frac{d\sigma}{dt} = K\rho^{K-1} \left(\frac{P_1}{\mu_1} C_1 + \frac{P_2}{\mu_2} C_2 \right)^K \frac{d\rho}{dt}. \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что температурный коэффициент поверхностного натяжения двойных органических неполимерных растворов определяется составом и плотностью раствора, а характер его изменения определяется температурной зависимостью плотности этого раствора.

Экспериментальная часть

Измерение поверхностного натяжения всех изученных растворов проводили с помощью усовершенствованных газовых приборов [6], плотность же растворов измеряли в двухкапиллярных цельнопаянных пикнометрах [6]; значение плотности полистирола взято из литературы [7]. Точность измерения σ и ρ изученных веществ составляла соответственно $\pm 0,0001 \text{ г/см}^3$ и $\pm 0,02 \text{ дн/см}$.

Для вычисления σ некристаллического полистирола использованы экспериментальные результаты, полученные при измерении σ и ρ растворов толуол—полистирол (табл. 1).

Таблица 1
Поверхностное натяжение (σ , дн/см) некристаллического полистирола, рассчитанное по формуле (2)

Концентрация полистирола (вес. доли)	Поверхностное натяжение (σ , дн/см)				
	30°	40°	50°	60°	70°
0,05	38,17	37,62	36,08	35,62	34,18
0,15	38,44	37,50	36,50	35,74	34,87
0,21	38,26	36,87	35,91	35,91	34,74
Средние значения	38,29	37,73	36,16	35,76	34,60
По данным А. Г. Токаева [8] (экстраполяция уравнений политейм)	34,62	33,39	32,14	30,84	29,43

Ввиду того, что при указанных температурах полистирол находится в твердом состоянии, можно полагать, что его поверхностное натяжение соответствует поверхностному натяжению некоторой гипотетической жидкости, находящейся в переохлажденном состоянии. Поэтому приведенные в табл. 1 данные могут косвенно охарактеризовать поверхностное натяжение такого полимера.

Для вычисления температурного коэффициента поверхностного натяжения неполимерных растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат по формуле (4), используя данные измерений, рассчитали величину «К» для этих растворов (табл. 2). Оказалось, что она зависит от состава и температуры раствора, причем для изученных растворов эта зависимость не носит общего характера.

Величины температурного коэффициента поверхностного натяжения неполимерных растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат (табл. 3) рассчитаны по формуле (6) с использованием температурной зависимости их плотности, а также данных, представленных в табл. 2. В табл. 3 представлены также и экспериментальные данные по температурным коэффициентам поверхностного натяжения, найденные с помощью уравнений политейм данного состава.

Таблица 2

Зависимость величины „К“ от состава и температуры растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат, когда парахоры компонентов рассчитаны по инкриментам. Парахоры толуола—246,1, диэтилацетала—308,2, этилацетата—216,16

Толуол—диэтилацеталь				Толуол—этилацетат			
концентрация диэтилацетала (вес. доли)	30°	50°	70°	концентрация этилацетата (вес. доли)	30°	50°	70°
0,000	—	—	—	0,000	—	—	—
0,024	4,00	3,99	3,99	0,027	3,99	3,99	3,99
0,071	4,01	4,00	3,99	0,040	3,99	3,99	3,99
0,117	4,01	4,01	3,99	0,053	3,99	3,98	3,98
0,161	4,02	4,01	4,01	0,079	3,98	3,98	3,97
0,235	4,02	4,01	4,01	0,157	3,98	3,97	3,96

Таблица 3

Температурные коэффициенты поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$) растворов толуол—диэтилацеталь и толуол—этилацетат, рассчитанное по формуле (6)

Концентрация диэтилацетала (вес. доли)	Температурный коэффициент ($d\sigma/dt$)					
	30°		50°		70°	
	$(\frac{d\sigma}{dt})_{\text{экс}}$	$(\frac{d\sigma}{dt})_{\text{расч}}$	$(\frac{d\sigma}{dt})_{\text{экс}}$	$(\frac{d\sigma}{dt})_{\text{расч}}$	$(\frac{d\sigma}{dt})_{\text{экс}}$	$(\frac{d\sigma}{dt})_{\text{расч}}$
Толуол—диэтилацеталь						
0,000	-0,12	—	-0,12	—	-0,11	—
0,024	-0,11	-0,12	-0,11	-0,11	-0,11	-0,10
0,071	-0,11	-0,11	-0,12	-0,11	-0,11	-0,11
0,117	-0,10	-0,11	-0,10	-0,11	-0,09	-0,11
0,161	-0,10	-0,11	-0,10	-0,11	-0,09	-0,10
0,235	-0,09	-0,10	-0,10	-0,11	-0,09	-0,10
Толуол—этилацетат						
0,000	-0,12	—	-0,12	—	-0,11	—
0,027	-0,11	-0,12	-0,11	-0,11	-0,11	-0,10
0,040	-0,11	-0,12	-0,11	-0,10	-0,11	-0,09
0,053	-0,11	-0,12	-0,11	-0,11	-0,10	-0,09
0,079	-0,11	-0,12	-0,10	-0,11	-0,10	-0,09
0,157	-0,11	-0,11	-0,11	-0,09	-0,10	-0,09

Как следует из приведенной таблицы, величина температурного коэффициента поверхностного натяжения ($d\sigma/dt$) изменяется как в зависимости от состава, так и от температуры растворов.

Следует отметить, что приведенные в табл. 2 значения поверхностного натяжения некристаллического полистирола удовлетворительно совпадают с литературными данными, а рассчитанные по формуле (6) значения ($d\sigma/dt$) находятся в полном согласии с их экспериментальными значениями.

ԲԱՐՁՐ ՄԱՇՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ԵՎ ՈՉ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑԻՆ ՊԻՆԴ
ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՑՔԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱՇՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ԿՐԿՆԱԿԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՑՔԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱՇՈՒԹՅԱՆ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՀԱՇՎՈՒՄ

Պ. Պ. ՊՈՒԳԱՉԵՎԻՉ Լ Ռ. Մ. ԲԱՄԱԼՅԱՆ

Բաղմարաղադրյալ լուծույթների մակերևութային լարվածության համար հեղինակների նախկինում ստացած բանաձևերի հիման վրա առաջարկված են բարձր մածուցիկություն ունեցող ոչ բյուրեղային պինդ նյութերի մակերե-
վութային լարվածության, ինչպես նաև երկբաղադրյալ ոչ պոլիմերային օր-
գանական լուծույթների մակերևութային լարվածության ջերմաստիճանային
դորժակցի հաշվման եղանակները:

A NEW METHOD OF CALCULATION OF SURFACE TENSION OF NON-CRYSTALLINE, HIGHLY VISCOUS MATERIALS AND OF BINARY ORGANIC SOLUTIONS

P. P. PUGATCHEVICH and R. M. KAMALIAN

A new method has been proposed for the calculation of the surface tension of non-crystalline solid materials which are highly viscous. Using an equation given by the authors for the surface tension of polycomponent solutions, an expression is proposed, which allows the calculation of the surface tension of binary solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Изд. Химия, Л., 1961.
2. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1957.
3. S. Sugden, The Parachor and Valency, London, 1930.
4. П. П. Пугачевич, Р. М. Камалин, ЖФХ, 46, 2884 (1972).
5. J. Gibling, J. Chem. Soc., 1941, 299; 1942, 661; J. Mc. Gowan, Chem. Ind. Mag., 1952, 31.
6. П. П. Пугачевич, А. Г. Токаев, Р. М. Камалин, Арх. хим. ж., 23, 376 (1970).
7. T. A. Alfrey, G. Goldfinger, J. Appl. Phys., 14, 700 (1943).
8. А. Г. Токаев, Диссертация, МОПИ им. Крупской, 1970 г.