

## О КИНЕТИКЕ РОСТА ЭМУЛЬСИОННОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ КОНВЕКЦИИ

*Е.В. Еськова, Г.А. Григорьев, М.С. Еськов*

**Р**ассмотрена кинетика роста межфазного слоя на примере взаимодействия олеиновой кислоты и щелочи в условиях контролируемой конвекции. Изучена зависимость роста слоя микроэмульсии от температуры. Определены эффективные энергии активации сложного гетерогенного процесса

Процесс самоэмульгирования и роста межфазного слоя на границе жидкость-жидкость изучался многими исследователями [1 – 5]. Чаще всего для получения устойчивых эмульсий используют раздельное введение компонентов в водную и масляную фазы. Для получения устойчивой эмульсии используют реакцию образования эмульгатора (мыла) на межфазной границе в условиях интенсивного перемешивания. При этом получается эмульсия, используемая в различных отраслях промышленности (фармацевтика, косметология, нефтехимия, пищевая промышленность).

Проследить механизм образования межфазного слоя в таких условиях в настоящее время не представляется возможным. Имеются отдельные данные, указывающие на диффузионный характер контроля этого сложного гетерогенного процесса [1]. В работах [5] показано, что снижение межфазного натяжения в системе вода – масло при протекании реакции образования воды на межфазной границе существенно зависит от степени ионизации эмульгатора (олеиновой кислоты). Было показано также, что величина минимального межфазного натяжения на границе масло – вода, при поддержании постоянных значений ионной силы, зависит от исходного рН водного раствора щелочи. Сильное снижение межфазного натяжения приводит к увеличению скорости самодиспергирования. Поскольку, как показано в работе [6], межфазное натяжение в этом процессе играет роль энергии активации. Можно ожидать, что на кинетику роста эмульсионного слоя будут влиять, по

крайней мере, два фактора, степень ионизации олеиновой кислоты на границе раздела фаз и термодинамические параметры протекающей реакции.

В работах [7, 8] было показано, что в системах, где на межфазной границе осуществляется массоперенос или химическая реакция, происходит резкое снижение межфазного натяжения. Причем это снижение зависит от изменения величины и знака свободной энергии. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости роста слоя в случае  $\Delta F < 0$  и практически нулевой скорости при  $\Delta F > 0$ . Такие явления наблюдаются в системах, в которых введение ПАВ осуществляется в фазу с меньшей растворимостью и стремится перейти в фазу с более высокой растворимостью (константа распределения  $K \gg 1$  и  $\Delta F < 0$ ). Как видно из рис. 1 в этом случае образуется и интенсивно растет эмульсионный слой. При введении ПАВ в фазу с высокой растворимостью ( $K \ll 1$ ,  $\Delta F > 0$ ) образование слоя практически не происходит.

Более интенсивный рост эмульсионного слоя происходит при протекании химической реакции на межфазной границе, когда кислота вводится в масляную фазу, а щелочь – в водную. Такой прием часто применяется в практике изучения эмульсий. Во всех случаях определяющим является не исходное межфазное натяжение на границе масло-вода, а динамическое межфазное натяжение в условиях протекания процесса на межфазной границе, которое можно связать, как показано в работе [7], с термодинамическими параметрами процесса.

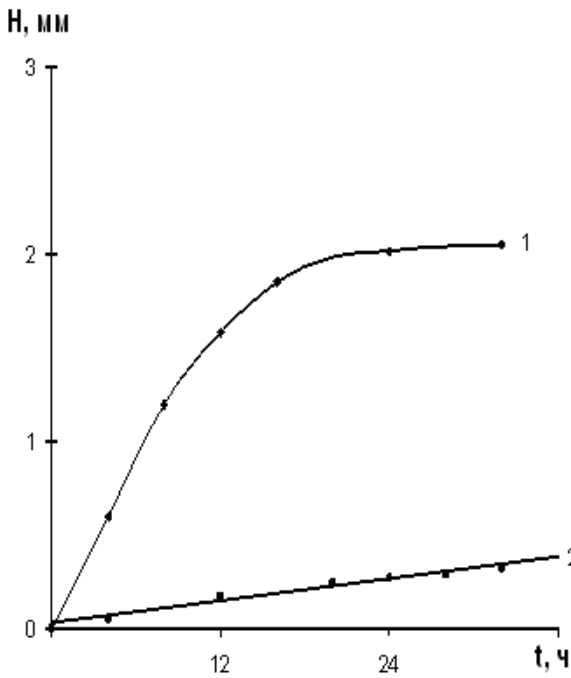


Рис. 1. Нарастание слоя эмульсии на границе декан–вода при введении ПАВ в различные фазы: 1 – из воды; 2 – из масла (ПАВ – олеиновая кислота)

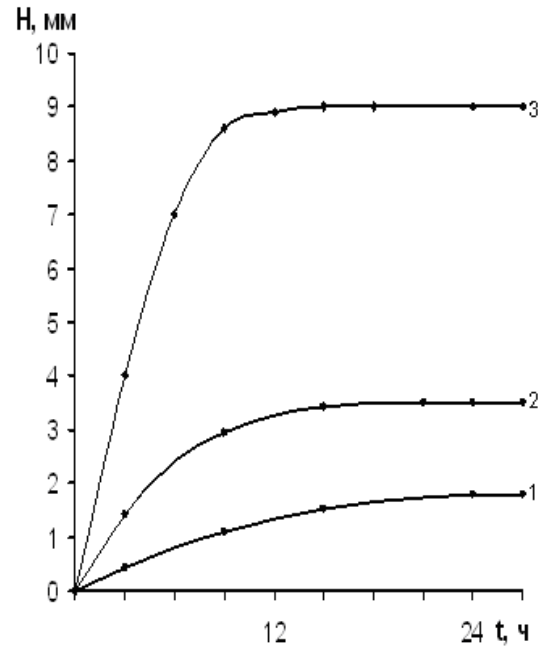


Рис. 2. Кинетика нарастания слоя эмульсии на границе декан–вода в зависимости от типа катиона 1 – Na<sup>+</sup>; 2 – K<sup>+</sup>; 3 – Li<sup>+</sup> (ПАВ – олеиновая кислота).

Однако указанный выше прием осуществляется в условиях интенсивного перемешивания, когда проследить за процессами на межфазной границе практически невозможно. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка исследовать процессы на межфазной границе в условиях контролируемой конвекции. Для подавления конвекции использованы тонкие капилляры  $d \approx 1$  мм. Было предварительно показано, что в вертикальных капиллярах такого диаметра конвективное перемешивание практически отсутствует. При этом более легкая фаза (масло) находится в верхней части капилляра, а более тяжелая (вода) - в нижней его части, что в условиях термостатирования соответствует достаточно большим критериям Грасгоффа, при которых конвекция в объеме фаз практически отсутствует. Следует отметить, что при низких значениях динамического межфазного натяжения граница теряет устойчивость, тепловые флуктуации замыкаются, что и приводит к образованию эмульсии. Рост слоя эмульсии будет зависеть от массопереноса компонентов к межфазной границе и скорости химической реакции. Именно

химическая реакция вызывает резкое снижение межфазного натяжения до уровня, когда возможно самодиспергирование.

Согласно Франк–Каменецкому [9] сопротивление гетерогенного процесса определяется сопротивлением массопереноса в фазе «масло» и фазе «вода» и самой скоростью химической реакции. Поэтому можно записать:

$$\frac{1}{\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}\bar{o}}} = \frac{1}{\beta_i} + \frac{1}{\beta_A} + \frac{1}{\hat{E}_{\bar{o}\bar{o}}} \quad (1)$$

где  $\frac{1}{\hat{E}_{\bar{a}\bar{a}\bar{o}}}$  – сопротивление гетерогенного процесса в целом;  $\frac{1}{\beta_i}$  – сопротивление массопереносу в масляной фазе;  $\frac{1}{\beta_A}$  – сопротивление массопереносу в водной фазе;  $\frac{1}{\hat{E}_{\bar{o}\bar{o}}}$  – сопротивление самой химической реакции.

Такой подход к сложному гетерогенному процессу позволяет выделить в разном температурном интервале лимитирующее звено процесса. При высокой температуре лимитирующим

звеном будет массоперенос, а при низкой может обнаруживаться вклад скорости самого химического процесса, что можно оценить по величине эффективной энергии активации (более низкий для массопереноса и более высокий для химической реакции). Проследить это по известным литературным данным [1, 3] не удастся, так как скорость роста эмульсионного слоя изучалась только при одной или не более двух температурах. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача определить энергию активации на разных участках температурной зависимости, а также оценить, как влияют сопутствующие поверхностно – активному аниону олеиновой кислоты катионы  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  лиотропного ряда на скорость роста эмульсионного слоя.

Предварительно было показано, что для одного и того же поверхностно активного аниона олеиновой кислоты с разными сопутствующими катионами в

лиотропном ряду  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  поверхностная активность на межфазной границе, не одинакова. Результат влияния сопутствующего иона на скорость роста межфазного эмульсионного слоя представлен на рис. 2. Из рисунка видно, что скорость роста эмульсионного слоя зависит от природы сопутствующего катиона. Сопутствующие катионы образуют на границе раздела фаз ионную пару с ионизированной частью олеиновой кислоты. Влияние ионной пары на межфазное натяжение зависит от радиуса катиона. Это влияние можно характеризовать величиной электростатического потенциала катиона  $\varphi$ :

$$\varphi = \frac{q}{4\pi \cdot \epsilon_a \cdot r} \quad (2)$$

где  $q$  – заряд катиона,  $\epsilon_a$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды,  $r$  – радиус катиона. Результаты расчета  $\varphi$  для  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ионов щелочных металлов в стандартных условиях (при 25°C).

Символ	Порядковый номер	Атомный вес, у.е.	Кристалло-химический радиус $r$ , м <sup>-11</sup>	Радиус гидратированного иона $r$ , м <sup>-11</sup>	Теплота гидратации $\Delta_f H^0$ , кДж/моль	Степень гидратации	Потенциал эффективный, образуемый ионом, $\varphi$ , В
$Li^+$	3	6.9	6	37	-278.14	7	0.3
$Na^+$	11	23	9.5	33	-239.43	5	0.19
$K^+$	19	39	10.6	34	-250.97	5.5	0.17
$Cs^+$	35	133	12.3	34	-247.46	5.5	0.15

Величина  $\varphi$  характеризует интенсивность электростатического поля и, следовательно, степень гидратации катиона, что в свою очередь влияет на ДЭС и как результат на межфазное натяжение и скорость самоэмульгирования. То есть увеличение атомного радиуса приводит к снижению потенциала  $\varphi$  и степени гидратации. Таким образом можно установить корреляцию между скоростью роста эмульсионного слоя и потенциалом сопутствующего катиона. Результаты приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, между этими величинами существует линейная

зависимость с коэффициентом корреляции  $R^2 \approx 0.9$ . Это позволяет считать, что предложенная схема влияния сопутствующих катионов на скорость роста межфазного эмульсионного слоя вполне правдоподобна.

Для выяснения лимитирующего звена этого сложного гетерогенного процесса были проведены эксперименты в присутствии в водной фазе одного из катионов ( $K^+$ ), но в достаточно широком интервале температур. Результаты представлены на рис. 4. Видно, что скорость роста эмульсионного слоя с увеличением температуры существенно

возрастает. Эти данные при использовании метода пропорциональных отрезков Кнорре [10] позволяют оценить эффективную энергию активации  $E_{эф}$ . При этом выбирался некоторый уровень

скорости и рассматривалось ее относительное изменение с температурой.

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{-E_{эф}/RT} \quad (3)$$

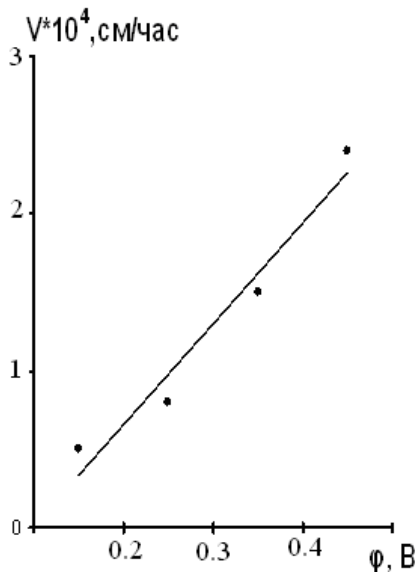


Рис. 3. Зависимость скорости роста эмульсионного слоя от ионного потенциала.

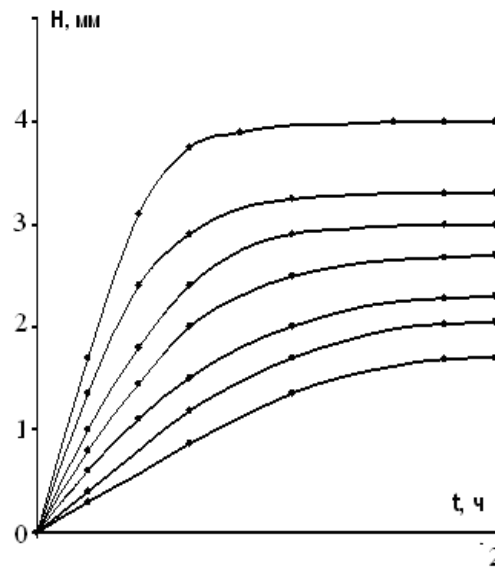


Рис. 4. Кинетика нарастания слоя микроэмульсии на границе декан-вода при различных температурах: 1-1°C; 2-2°C; 3-5°C; 4-10°C; 5-20°C; 6-25°C; 7-50°C.

Представляя зависимость  $\ln \alpha$  от обратной температуры, по тангенсу угла наклона этой прямой определяется эффективная энергия активации процесса. Зависимость  $\ln \alpha$  от  $1/T$  представлена на рис. 5. Как следует из рисунка, по экспериментальным данным можно провести, с достаточно надежным коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.8 - 0.9$ , две прямые, имеющие различные наклоны, что соответствует разным значениям эффективной энергии активации. При высоких температурах  $E_{эф} = 18810$  Дж/моль и при низких  $E_{эф} = 58520$  Дж/моль. Известно, что в гетерогенном процессе при высоких температурах лимитируется диффузионный массоперенос компонентов к реакционной зоне гетерогенной реакции. Для диффузии компонентов в жидкости энергии активации обычно составляет  $E_{эф} \approx 5000$  кал./моль, поэтому полученная нами величина  $E_{эф} = 18810$  Дж/моль указывает на то, что в этом интервале температур лимитирующим является диффузионный массоперенос, что также отмечалось и в других работах [1, 3].

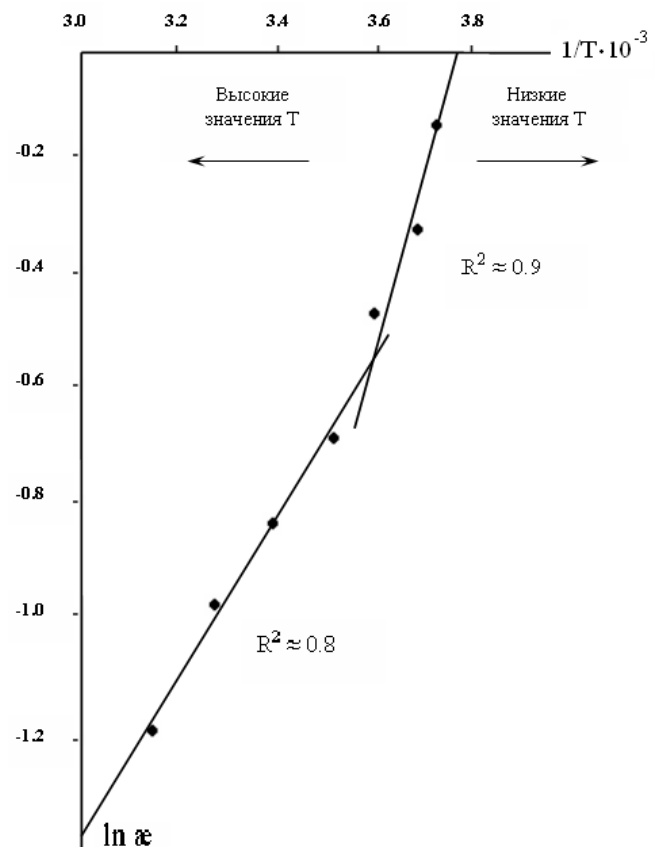


Рис. 5. Определение энергий активации гетерогенного процесса при различных температурах.

Однако величина эффективной энергии активации при низкой температуре  $E_{эф.} = 58520$  Дж/моль указывает на то, что в этом интервале температур наблюдается вклад и самого химического процесса, протекающего на межфазной границе.

#### Выводы

1. При исследовании скорости роста межфазного слоя в условиях протекания на межфазной границе химической реакции установлено, что скорость зависит от термодинамических параметров реакции.

2. Установлено, что на скорость роста

межфазного слоя оказывают влияние природа сопутствующих катионов. При этом установлена корреляция между скоростью процесса и величиной потенциала катиона, образующего с ионизированной частью олеиновой кислоты ионную пару.

3. Исследование энергии активации процесса показало, что при высоких температурах лимитирующим звеном гетерогенного процесса является диффузия, а при более низкой обнаруживается вклад в энергию активации химического процесса, протекающего на межфазной границе.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Симакова, Г. А. Микроэмульгирование и его роль в процессе эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров : Дис...док. хим. наук : 02.00.11 : защищена 10.03.90 / Симакова Галина Александровна. – Москва, 1990. – 250 с.
2. Тарасов, В. В. Динамический межфазный слой при жидкостной экстракции / В. В. Тарасов // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость – жидкость : сб. трудов симпозиума, Москва, 11 окт. 2001. – М., 2001. – С. 138–154.
3. Прокопов, Н. И. Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам методом гетерофазной полимеризации : Дис...док. хим. наук : 02.00.06 : защищена 19.11.99 / Прокопов Николай Иванович. – М., 1999. – 322 с.
4. Vermeuler, M. Interfacial tension during mass transfer of decanoic acid from hexane to an aqueous solution containing NaOH / M. Vermeuler, P. Joos // Colloid & Surfaces. – 1989. – Vol. 36. – P. 13–27.
5. Rubin, J. Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems / J. Rubin, D.T. Wasan // Colloid & Surfaces. – 1992. – Vol. 68. – P. 13–27.
6. Русанов, А. И. О термодинамических условиях самопроизвольного диспергирования тел / А. И. Русанов // Вестник ЛГУ. – 1982. – № 10. – С. 38–49.
7. Григорьев, Г. А. Динамические процессы на жидких межфазных границах при синтезе полимеров и наночастиц / Г. А. Григорьев, И. А. Туторский, Г. А. Симакова // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость – жидкость : сб. трудов симпозиума, Москва, 11 окт. 2001. – М., 2001. – С. 106–124.
8. Григорьев, Г. А. О влиянии массопереноса и химической реакции на самодиспергирование фаз / Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова // Ж. физ. химии. – 1998. – № 6. – С. 1103–1105.
9. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 286 с.
10. Эммануэль, М. Н. Курс химической кинетики / М. Н. Эммануэль, Д. Т. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1969. – С. 51.