

УДК 534.8:537.84

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ДОДЕКАН–ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА

А.Н. Виноградов

(кафедра физической химии)

Определены плотность, скорость и коэффициент поглощения ультразвука для додекана, олеиновой кислоты и их растворов. Плотность измеряли пикнометрическим методом в интервале температур 20–70 °С. Измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука проводили в диапазоне частот 12–132 МГц и в интервале температур 0–60 °С. Определены коэффициенты теплового расширения и адиабатическая сжимаемость компонентов. Установлены соотношения, описывающие изменение свойств растворов в зависимости от температуры и концентрации компонентов.

Настоящая работа посвящена разработке методики физико-химического анализа магнитных жидкостей (МЖ), представляющих собой коллоидный раствор частиц ферромагнитного вещества в некоторой жидкости-носителе. Жидкая фаза определяет химические и механические свойства системы, твердая фаза – ее магнитные свойства. Устойчивость МЖ достигается высокой дисперсностью коллоидных частиц и применением в качестве стабилизатора высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Наиболее распространенным стабилизатором магнетитовых частиц в углеводородных основах является олеиновая (*цис*-9-октадеценовая) кислота [1–3].

Известно [4], что устойчивость дисперсных систем, стабилизированных ПАВ, во многом определяется характером взаимодействия между адсорбированным на частицах слоем стабилизатора и дисперсионной средой. Эффективность дисперсионной среды определяется сродством ее с дисперсной фазой и растворяющей способностью по отношению к стабилизатору. При этом молекулы дисперсионной среды могут покрывать часть твердой поверхности и входить в состав стабилизирующего слоя, определяя его структуру [5]. Существует оптимальное соотношение олеиновой кислоты и жидкости-носителя в растворе [1, 2], обеспечивающее компенсацию десорбции стабилизатора с поверхности частиц и их полное покрытие слоем молекул ПАВ.

В настоящее время нет ни достаточного количества экспериментальных данных, ни каких-либо теоретических разработок, позволяющих оценить степень влияния дисперсионной среды на устойчивость магнитной жидкости на углеводородной основе [5]. Присутствие ПАВ в магнитной жидкости зачастую не учитывается. Однако при содержании ПАВ в концентрированных жидкостях 10–15 об.% его влияние

на свойства жидкой основы может оказаться значительным. Для обоснованного прогнозирования физико-химических свойств магнитных жидкостей необходимо дальнейшее накопление данных по их зависимости от характеристик дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы, величины магнитного поля и температуры [6].

С целью определения акустических свойств дисперсионной среды в зависимости от концентрации ПАВ были проведены измерения плотности, скорости распространения и коэффициента поглощения звука для додекана, олеиновой кислоты и их растворов, содержащих 10,19; 20,75; 30,31 и 42,80 мас.% олеиновой кислоты. Плотность измеряли пикнометрическим методом в интервале температур 20–70 °С с погрешностью $\pm 0,5$ кг м⁻³. Измерения параметров распространения звука проводили на экспериментальной акустической установке [7] в диапазоне частот 12–132 МГц и в интервале температур 0–60 °С. Относительная погрешность измерений составила 0,2–0,5 и 3–5% для скорости звука и для коэффициента поглощения соответственно.

Экспериментальные значения плотности для исследуемой системы приведены на рис. 1, где показано, что плотности додекана ρ_l и олеиновой кислоты ρ_s монотонно уменьшаются с ростом температуры и могут быть аппроксимированы

$$\rho_l = 763,893 - 0,7380 T, \quad (1)$$

$$\rho_s = 907,999 - 0,6999 T, \quad (2)$$

где T – температура в °С. Значения ρ_l и ρ_s , вычисленные по уравнениям (1) и (2), приведены в табл. 1. Следует отметить, что значения плотности чистого додекана согласуются с данными, приведенными в работах [8, 9]. Плотность олеиновой

Таблица 1

Плотность (ρ , кг/м³), скорость ультразвука (V , м/с), коэффициент теплового расширения (γ , 1/К) и адиабатическая сжимаемость (β , 1/Па) для додекана (нижний индекс l) и олеиновой кислоты (нижний индекс s)

$T, ^\circ\text{C}$	ρ_l	ρ_s	V_l	V_s	$\gamma_l \times 10^6$	$\gamma_s \times 10^6$	$\beta_l \times 10^{12}$	$\beta_s \times 10^{12}$
0	763,9	908,0	1374,6	1481,5	966,1	770,9	692,8	501,8
10	756,5	901,0	1338,1	1448,5	975,5	776,8	738,3	529,0
20	749,1	894,0	1301,5	1415,5	985,1	782,9	788,1	558,3
30	741,8	887,0	1264,9	1382,5	994,9	789,1	842,6	589,9
40	734,4	880,0	1228,3	1349,5	1005	795,4	902,5	624,0
50	727,0	873,0	1191,7	1316,5	1015	801,8	968,5	660,9
60	719,6	866,0	1155,2	1283,5	1026	808,2	1041	701,0
70	712,2	859,0	1118,6	1250,5	1036	814,8	1122	744,4
80	704,8	852,0	1082,0	1217,5	1047	821,5	1212	791,8

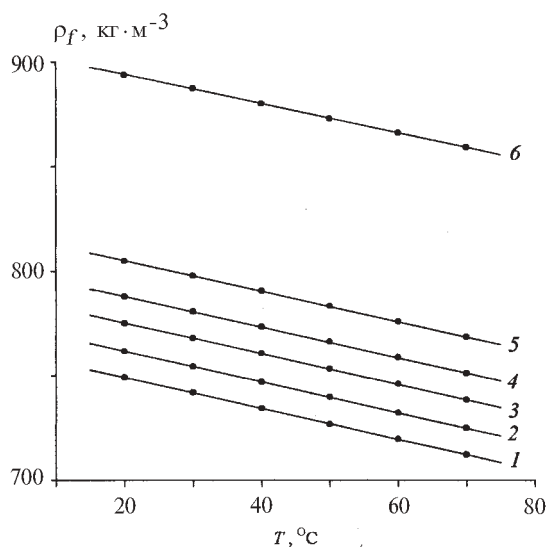


Рис. 1. Зависимость плотности растворов олеиновой кислоты в додекане ρ_f от температуры T . Зависимости 1 (для додекана) и 6 (для олеиновой кислоты) рассчитаны соответственно по уравнениям (1) и (2). Зависимости 2, 3, 4 и 5 рассчитаны по уравнению (3) для растворов, содержащих соответственно 10,19; 20,75; 30,31 и 42,80 мас.% олеиновой кислоты (точками обозначены экспериментальные значения ρ_f)

кислоты на 0,4–0,7% в зависимости от температуры ниже значений, приведенных в [2]. Это может быть связано с тем, что товарная олеиновая кислота (марки “ч.” и техническая) содержит примеси насыщенных и ненасыщенных жирных кислот [1, 3]. В работе [3] с помощью хроматографического анализа было установлено, что “свежая” (через 1 мес. со дня выпуска) олеиновая кислота (“ч.”) имела в своем составе только до 70% *цис*-9-октаде-

ценовой кислоты. Присутствие примесей в олеиновой кислоте может вносить определенную погрешность в результат измерений.

Плотность растворов олеиновой кислоты в додекане ρ_f также монотонно уменьшается с ростом T , а при фиксированном значении T она возрастает с ростом концентрации олеиновой кислоты в растворе

$$\rho_f = \psi_s \rho_s + (1 - \psi_s) \rho_l, \quad (3)$$

где ψ_s – объемная доля олеиновой кислоты в растворе. Переход от массовых долей g_s к объемным

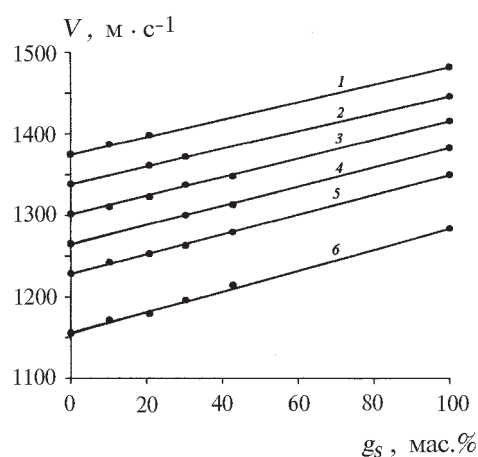


Рис. 2. Зависимость скорости распространения ультразвука для растворов олеиновой кислоты в додекане V_f в зависимости от концентрации олеиновой кислоты g_s , рассчитанная по уравнению (4): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40 и 6 – 60 $^\circ\text{C}$ (точками обозначены экспериментальные значения V_f)

Т а б л и ц а 2

Значения величины $\alpha_f f^{-2}$ ($\text{м}^{-1} \cdot \text{с}^2$) для додекана в зависимости от температуры T в диапазоне частот 12–132 МГц

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$\alpha_f f^{-2} \times 10^{15}$	77,6	69,0	63,9	60,9	59,1	58,1	57,5	57,2	57,0

Т а б л и ц а 3

Значения величины $\alpha_s f^{-2} \times 10^{15}$ ($\text{м}^{-1} \cdot \text{с}^2$) для олеиновой кислоты в зависимости от частоты ультразвука f и температуры T

$T, ^\circ\text{C}$	$f, \text{МГц}$					
	12	36	60	84	108	132
0	980	702	554	476	437	421
10	709	539	440	382	349	331
20	541	431	362	318	290	272
30	436	360	308	273	250	233
40	371	312	272	243	222	208
50	330	281	246	222	204	192
60	305	260	229	207	192	181
70	289	246	217	197	183	174
80	280	237	209	190	178	169

долям ψ_s проводили по формуле

$$\psi_s = \frac{g_s \rho_s^{-1}}{g_s \rho_s^{-1} + (1 - g_s) \rho_l^{-1}}$$

Скорость ультразвука в додекане V_l в пределах погрешностей эксперимента не зависит от частоты f и монотонно уменьшается с ростом температуры

$$V_l = 1374.64 - 3.658 T.$$

В табл. 1 приведены значения скорости звука V_l для додекана, вычисленные по этому уравнению, а также значения скорости ультразвука олеиновой кислоты V_s , взятые из работы [10].

Скорость звука в растворах V_f не зависит от частоты. Значения V_f , полученные усреднением по всем частотам, приведены на рис. 2, где показано, что скорость звука в растворах V_f монотонно

уменьшается с ростом температуры, а при фиксированном значении T она растет пропорционально массовой концентрации олеиновой кислоты в растворе g_s

$$V_f = g_s V_s + (1 - g_s) V_l \quad (4)$$

В табл. 1 приведены коэффициенты теплового расширения (γ_l, γ_s) и значения адиабатической сжимаемости (β_l, β_s) соответственно для додекана и олеиновой кислоты, вычисленные по формулам:

$$\gamma = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}, \quad \beta = \frac{1}{\rho V^2}$$

Анализ показал, что коэффициент теплового расширения для системы додекан–олеиновая кислота (γ_f) представляет собой аддитивную функцию состава при выражении концентрации компонентов смеси в

объемных долях, а адиабатическая сжимаемость системы β_f не является аддитивной функцией состава при любом способе выражения концентрации компонентов смеси.

Коэффициент поглощения звука в чистом додекане (величина $\alpha_f f - 2$) в изученных интервале температур и диапазоне частот практически не зависит от частоты и экспоненциально уменьшается с ростом температуры. Аппроксимированные значения величин $\alpha_f f - 2$ для додекана приведены в табл. 2. Значение величины $\alpha_s f - 2$ для олеиновой кислоты существенно зависит и от частоты звука и от температуры. Аппроксимированные значения величин $\alpha_s f - 2$ для олеиновой кислоты приведены в табл. 3.

Анализ экспериментальных значений коэффициентов поглощения звука для растворов олеиновой кислоты в додекане показал, что величина $\alpha_f f - 2$ монотонно повышается с ростом концентрации олеиновой кислоты в растворе и в изученном интервале изменения концентраций приближенно следует эмпиричес-

кому соотношению

$$\alpha_f = \alpha_s^{x_s} \alpha_l^{1-x_s},$$

где x_s – мольная доля олеиновой кислоты в растворе, определяемая по формуле

$$x_s = \frac{g_s \mu_s^{-1}}{g_s \mu_s^{-1} + (1 - g_s) \mu_l^{-1}},$$

где $\mu_s = 282,466$ и $\mu_l = 170,337$ – молекулярная масса олеиновой кислоты и додекана соответственно.

Анализ всей совокупности полученных данных свидетельствует о том, что свойства дисперсионной среды для магнитной жидкости на углеводородной основе существенно зависят от концентрации в ней ПАВ. Полученные в работе соотношения, описывающие изменения свойств системы додекан–олеиновая кислота в зависимости от температуры и концентрации компонентов, могут быть использованы для физико-химического анализа магнитных коллоидов на углеводородной основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М., 1989.
2. Фертман В.Е. Магнитные жидкости. Минск, 1988.
3. Домашенко С.А., Гермашев В.Г. // Тез. докл. 5 Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям (Плес, 1988). М., 1988. Т.1. С. 86.
4. Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах. Киев, 1981.
5. Грабовский Ю.П. // Тез. докл. 13 Рижского совещания по магнитной гидродинамике. Саласпилс, 1990. Т. 3. С. 9.
6. Фертман В.Е. // Тез. докл. 5 Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям (Плес, 1985). Иваново, 1985. Т. 2. С. 134.
7. Виноградов А.Н., Гогосов В.В., Никольский Г.С. и др. // Магнит. гидродинамика. 1992. № 2. С. 19.
8. Сперкач В.С. Молекулярные механизмы акустической релаксации в жидкостях. Дис. ... докт. физ.-мат.наук. Киев, 1986.
9. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972.
10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М., 1976.

Поступила в редакцию 20.02.04

ACOUSTIC PROPERTIES OF DODECAN – OLEIC ACID SYSTEM

A.N. Vinogradov

(Division of Physical Chemistry)

Densities, velocities, and ultrasound attenuation coefficients for dodecane, oleic acid, and their solutions were measured. The density was measured by pycnometry within the temperature interval of 20–70°C. The velocity and ultrasound attenuation coefficient were measured within the frequency range of 12–132 MHz and temperature interval of 0–60°C. The adiabatic compressibility and temperature expansion coefficients of components were determined. The relations describing the variation of solution properties as a function temperature and concentrations of components were found.