

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ РЯДА НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ РАСТВОРОВ

С.В. Мысик

mysik.sv@mail.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Приведены сравнительный анализ релаксационных и термодинамических параметров быстрых и сверхбыстрых процессов, протекающих в используемых на практике неионогенных поверхностно-активных веществах и их растворах, а также зависимость указанных параметров от температуры (в диапазоне значений 253...333 К) и строения поверхностно-активных веществ. Значения релаксационных и термодинамических параметров рассчитаны на основе анализа акустических спектров скорости и поглощения звука в некоторых неионогенных поверхностно-активных веществах и их растворах в диапазоне значений частоты 12 МГц...2 ГГц. Рассмотрены возможные молекулярные механизмы процессов перестройки структуры исследованных поверхностно-активных веществ и их растворов

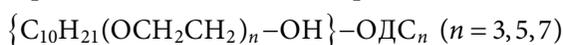
Ключевые слова

Акустический спектр, скорость звука, поглощение звука, неионогенное мицеллообразующее поверхностно-активное вещество

Поступила в редакцию 14.03.2016
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Введение. Эффективным физико-химическим методом, позволяющим получить информацию о молекулярных механизмах процессов, протекающих в жидких системах, является метод акустической спектроскопии скорости и поглощения звука [1–8]. Этот метод позволяет изучить механизмы молекулярных процессов, протекающих в жидких системах, а также рассчитать их релаксационные и термодинамические параметры, необходимые при разработке технологий применения поверхностно-активных веществ (ПАВ), решении практических задач физической химии, химической промышленности, биофизики, повышения эффективности нефтеотдачи пластов.

Измерения скорости, поглощения звука, плотности и сдвиговой вязкости исследованных веществ выполнены в «Лаборатории растворов» Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, результаты этих исследований опубликованы в работах [9, 10]. В качестве неионогенных ПАВ были исследованы оксиэтилированные производные нормального децилового спирта



со степенями оксиэтилирования ($n = 3, 5, 7$). Кроме того, изучены растворы ODC_n ($n = 3, 5, 7$) в дибутиловом эфире. Анализ акустических спектров, расчет релаксационных и термодинамических параметров исследованных веществ проведен по методике, описанной в работе [8].

Сравнительный анализ экспериментальных результатов. Сравнительный анализ акустических спектров и параметров исследованных растворов ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) показал, что их описание больше соответствует релаксационной теории, чем нелокально-диффузионной теории Исаковича — Чабан [8]. Акустические спектры исследованных веществ в изученных диапазонах частоты и температуры не могут быть описаны вследствие погрешностей эксперимента одной простой областью дисперсии, а только двумя областями дисперсии. Расчеты выполнены методом последовательных приближений путем минимизации суммы квадратичных отклонений расчетных значений величин α / f^2 и скорости звука от экспериментальных значений по формулам:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \left(\frac{2\pi^2 c}{c_0} \right) \sum_i \frac{b_{PSi} \tau_{PSi}}{1 + \omega^2 \tau_{PSi}^2} + B;$$

$$\left(\frac{c_0}{c} \right)^2 = 1 - \sum_i \frac{b_{PSi} \omega^2 \tau_{PSi}^2}{1 + \omega^2 \tau_{PSi}^2}.$$

Здесь α — значение амплитудного коэффициента поглощения звука, соответствующего области релаксации; c — скорость звука на частоте f ; c_0 — скорость звука на частотах $f \ll \tau_{PS}^{-1}$; b_{PS} — акустическая релаксационная сила, которая показывает степень чувствительности акустических свойств жидкости к реакции; P — давление; S — энтропия; $\tau_{PS} = \frac{\tau_{PT}}{(1 - b_{PS})}$ — время релаксации при постоянных давлении P и энтропии S , давлении P и температуре T ; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; τ_i — время релаксации соответствующей области дисперсии; B — высокочастотный предел величины α / f^2 ; $b_i \tau_i = A_i$ — амплитуда релаксации. Погрешности определения величин A_i , b_i и τ_i составили 5...10 %, величины B — 10...20 %.

Значения релаксационных параметров, рассчитанных в предположении, что акустические спектры α / f^2 ($\lg f$) в исследованных диапазонах значений частоты и температуры состоят из двух простых областей акустической дисперсии для ОДС_{*n*} и их растворов в дибутиловом эфире, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения релаксационных параметров в системах ОДС_{*n*} — дибутиловый эфир

Мольные доли вещества в растворе ОДС ₃	<i>T</i> , К	$A_1 \cdot 10^{15}$, $M^{-1} \cdot c^2$	$A_2 \cdot 10^{15}$, $M^{-1} \cdot c^2$	$\tau_1 \cdot 10^{12}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{12}$, с	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
<i>Система ОДС₃ — дибутиловый спирт</i>							
1,0	263	960	420	3200	160	2,3	21
	273	530	370	3200	160	1,3	18

Продолжение табл. 1

Мольные доли вещества в растворе ОДС ₃	T, К	$A_1 \cdot 10^{15},$ $M^{-1} \cdot c^2$	$A_2 \cdot 10^{15},$ $M^{-1} \cdot c^2$	$\tau_1 \cdot 10^{12}, c$	$\tau_2 \cdot 10^{12}, c$	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
<i>Система ОДС₃ — дибутиловый спирт</i>							
1,0	283	310	280	2830	160	0,8	14
	293	170	230	2640	150	0,5	11
	303	120	200	2520	140	0,3	10
0,7	263	570	290	3300	230	1,3	10
	273	320	210	2590	200	0,9	8
	283	170	190	2410	180	0,5	8
	293	90	160	1590	170	0,4	7
	303	80	110	940	140	0,6	5
0,5	263	410	210	2730	130	1,1	12
	273	240	150	2100	110	0,8	9
	283	130	110	1390	100	0,7	7
	293	100	90	1230	90	0,5	7
	303	60	80	1030	80	0,4	7
<i>Система ОДС₅ — дибутиловый спирт</i>							
1,0	263	1410	520	3200	160	3,5	26
	273	760	420	3100	160	1,9	21
	283	470	290	2940	160	1,2	14
	293	240	270	2750	145	0,6	14
	303	190	230	2700	140	0,5	11
0,7	263	980	350	2950	150	2,3	16
	273	580	270	2810	130	1,5	15
	283	350	230	2250	114	1,1	13
	293	230	180	1980	100	0,8	12
	303	160	150	1760	90	0,6	11
0,5	263	720	260	2900	130	1,7	14
	273	460	240	2700	114	1,2	14
	283	250	180	1980	100	0,9	13
	293	180	170	1740	90	0,7	13
	303	120	160	1670	80	0,5	13
<i>Система ОДС₇ — дибутиловый спирт</i>							
1,0	263	3670	490	3000	160	11,2	28
	273	810	480	2780	160	2,4	25
	283	490	340	2570	145	1,5	19
	293	320	260	2520	145	1,0	14
	303	260	200	2400	145	0,8	10
0,7	263	2960	370	3050	180	7,8	12
	273	580	350	2690	160	1,5	15
	283	340	280	2580	145	0,9	14
	293	260	170	2300	130	0,8	9
	303	160	160	2050	120	0,5	9

Мольные доли вещества в растворе ОДС ₃	T, К	$A_1 \cdot 10^{15}, \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^2$	$A_2 \cdot 10^{15}, \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^2$	$\tau_1 \cdot 10^{12}, \text{ с}$	$\tau_2 \cdot 10^{12}, \text{ с}$	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
<i>Система ОДС₇ — дибутиловый спирт</i>							
0,5	263	1520	330	3400	130	3,3	18
	273	500	280	3180	110	1,2	18
	283	310	230	2490	100	0,9	17
	293	240	170	2340	90	0,8	14
	303	190	130	1630	80	0,8	11

Результаты. Время релаксации первой (τ_1) и второй (τ_2) областей дисперсии в ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) очень слабо зависит от температуры. Для чистых ОДС_{*n*} значения эффективных энтальпий активации $\Delta H_i^\ddagger = \frac{\partial \lg(\tau_i T)}{\partial (T^{-1})} R$ рассматриваемых релаксационных процессов близки к нулю [7]. Эти значения, рассчитанные методом наименьших квадратов для ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) и их растворов в дибутиловом эфире, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения эффективных энтальпий активации для первой (числитель) и второй (знаменатель) областей акустической дисперсии в системе ОДС_{*n*} — дибутиловый эфир, кДж/моль

ОДС _{<i>n</i>}	Мольная доля ОДС _{<i>n</i>}		
	1,0	0,7	0,5
ОДС ₃	0/0	14/6	14/6
ОДС ₅	0/0	6/6	7/6
ОДС ₇	0/0	5/5	7/6

Для всех ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) релаксационные силы b_1 и b_2 , амплитуды релаксации A_1 и A_2 , высокочастотный предел B монотонно уменьшаются с повышением температуры, что характерно для структурной релаксации [7]. Амплитуда релаксации первой области дисперсии A_1 в ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) в диапазоне значений температуры 263...323 К снижается в 20–50 раз.

С увеличением числа *n* оксиэтилированных групп в ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) наблюдается возрастание амплитуды A_1 . Амплитуда релаксации второй области дисперсии A_2 ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) в диапазоне значений температуры 263...323 К уменьшается в 3–4 раза и не зависит от числа *n* оксиэтилированных групп для соответствующих значений температуры.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, отношение релаксационных сил b_2/b_1 в зависимости от температуры равно 10 и больше. Релаксационная сила b_1 в растворе ОДС_{*n*} (*n* = 3, 5, 7) возрастает с увеличением степени оксиэтилирования *n* для соответствующих значений температуры. Релаксационная сила b_2

в пределах погрешностей эксперимента не зависит от степени оксиэтилирования n в растворе ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$). Для всех исследованных объектов в диапазоне значений температуры 263...323 К релаксационная сила b_1 уменьшается более чем на порядок, а релаксационная сила b_2 — примерно в 3 раза. Анализ дисперсии скорости звука показывает, что в исследованных диапазонах значений частоты и температуры для растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) дисперсия не превышает 10 % и уменьшается с увеличением температуры.

Акустические спектры растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) в дибутиловом эфире.

Исследования акустических спектров растворов позволяют получить информацию о строении и молекулярных механизмах процессов, протекающих в этих растворах, и в некоторых случаях дополнительные сведения о строении и молекулярных механизмах процессов перестройки структуры при тепловом движении молекул в чистых жидкостях.

В связи с этим были проведены измерения акустических спектров растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) в химически чистом дибутиловом эфире. Дибутиловый эфир $\{C_4H_9OC_4H_9\}$ был выбран в качестве растворителя по следующим причинам. Во-первых, все исследованные ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) растворяются дибутиловым эфиром в достаточно широком диапазоне значений концентрации, что возможно для очень ограниченного числа растворителей. Диапазон значений концентрации ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) изученных растворов составил 0,1...0,7 мольной доли чистого вещества. Во-вторых, вязкость дибутилового эфира значительно меньше вязкости ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$). Уменьшение вязкости растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) при снижении их концентрации может приводить к уменьшению времени релаксации простых областей дисперсии. В-третьих, исследования акустических спектров растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) в одном и том же растворителе позволят получить дополнительную информацию о зависимости свойств растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) от степени оксиэтилирования n . В-четвертых, в изученных диапазонах значений частоты и температуры дибутиловый эфир имеет малое поглощение, что облегчает обработку, анализ и расшифровку акустических спектров растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$). Например, при температуре 263 К и частоте $f = 36$ МГц поглощение в дибутиловом эфире составляет $\alpha / f^2 = 52 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^2$, а при частоте $f = 2000$ МГц — $\alpha / f^2 = 46 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^2$. Кроме того, дибутиловый эфир сравнительно малолетуч ($T = 126$ °С), что способствует сохранению компонентного состава исследуемых растворов в эксперименте. Экспериментальное исследование акустических свойств растворов ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$) в дибутиловом эфире было проведено для концентраций (X_i — 0,7, 0,5, 0,1 мольная доля ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$)). Каждый раствор был экспериментально исследован в том же диапазоне значений частоты, что и чистые растворы ОДС $_n$ ($n = 3, 5, 7$), в диапазоне значений темпера-

туры 263...303 К. Измерены плотность ρ , сдвиговая вязкость η_S , рассчитаны адиабатическая сжимаемость β_S и классическое поглощение звука $\alpha_{\text{кл}}/f^2$ растворов ОДС_n ($n=3,5,7$), значения которых приведены в работах [9, 10]. Плотность исследованных растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) линейно возрастает с понижением температуры. Концентрационная зависимость плотности растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) в дибутиловом эфире имеет нелинейный вид. С увеличением степени оксиэтилирования n в растворе ОДС_n ($n=3,5,7$) плотность и вязкость исследованных систем возрастают. При повышении концентрации растворителя вязкость растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) уменьшается. Зависимость вязкости η_S от обратной температуры T^{-1} имеет нелинейный вид.

Адиабатическая сжимаемость монотонно уменьшается с понижением температуры, с увеличением концентрации растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) в растворе и числа оксиэтилированных групп n в молекуле ОДС_n ($n=3,5,7$). Результаты расчетов показали, что отношение объемной вязкости η_V к сдвиговой вязкости η_S для раствора 0,7 мольных долей раствора ОДС_3 в дибутиловом эфире при температуре $T = 303$ К приблизительно равно 0,8. При уменьшении концентрации ОДС_n ($n=3,5,7$) в растворе отношение η_V/η_S увеличивается, а при снижении температуры и увеличении степени оксиэтилирования n в растворе ОДС_n ($n=3,5,7$) отношение η_V/η_S уменьшается. Для растворов концентрации 0,7 мольных долей ОДС_5 и ОДС_7 в дибутиловом эфире при температуре менее 293 К значение $\alpha_{\text{кл}}/f^2$, связанное со сдвиговой вязкостью, превышает экспериментальное значение α/f^2 . Это свидетельствует о том, что в системе ОДС_n ($n=3,5,7$) — дибутиловый эфир в диапазоне значений частоты $f < 10$ МГц существует по крайней мере еще один релаксационный процесс, наблюдающийся методами акустической спектроскопии. Этот вывод подтверждается выводами, сделанными для чистых растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) [8]. Значения релаксационных параметров, рассчитанные для систем ОДС_n ($n=3,5,7$) — дибутиловый эфир, приведены в табл. 1. Времена релаксации первой τ_1 (более низкочастотной) и второй τ_2 (более высокочастотной) простых областей акустической дисперсии отличаются на порядок и выше. С возрастанием температуры и уменьшением концентрации растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) в исследованных растворах время релаксации τ_1 и τ_2 монотонно уменьшается. При концентрации 0,1 мольных долей чистого вещества и температуре более 273 К релаксационная частота $f_2 = \tau_2^{-1}$ выходит за пределы исследованного диапазона значений частоты.

Значения эффективных энтальпий активации $\Delta H_i^\ddagger = \frac{\partial \lg(\tau_i T)}{\partial (T^{-1})} R$ для растворов ОДС_n ($n=3,5,7$) в дибутиловом эфире приведены в табл. 2. При уменьше-

нии концентрации ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) в исследованных растворах и с возрастанием температуры амплитуды релаксации A_1 и A_2 уменьшаются, причем в диапазоне значений температуры 263...303 К амплитуда A_1 уменьшается на порядок больше, а амплитуда A_2 — в 2–3 раза.

Результаты расчета релаксационных сил b_1 и b_2 показывают, что с уменьшением концентрации ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) в растворе и с увеличением температуры значения b_1 и b_2 уменьшаются. Возрастание степени оксиэтилирования n в растворе ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) приводит к некоторому возрастанию силы b_1 , в то время как сила b_2 не зависит от концентрации раствора ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) и степени оксиэтилирования n . Амплитуды релаксации A_1 , A_2 , релаксационные силы b_1 , b_2 и высокочастотный предел B исследованных жидких систем монотонно уменьшаются с возрастанием температуры. Указанный факт позволяет предположить, что исследованные процессы в ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) и их растворах в дибутиловом эфире обусловлены структурной релаксацией [7]. Для всех исследованных систем ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) — дибутиловый эфир частотная зависимость скорости звука в изученных диапазонах значений частоты и температуры не превышает 10 %.

Анализ и интерпретация экспериментальных результатов. Процессы перестройки структуры ПАВ и их растворов при тепловом движении молекул взаимосвязаны с межмолекулярными взаимодействиями фрагментов молекул ПАВ и растворителя. Основными фрагментами молекул ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) являются длинный углеводородный радикал Н-декан и оксиэтилированная группа $\{(\text{ОСН}_2\text{СН}_2)_n \text{ОН}\}$. В этих веществах могут наблюдаться процессы разрыва и образования химических связей С–Н...С, С–Н...О и О–Н...О. Изучение свойств жидких углеводородов методами диэлектрической радиоспектроскопии показало следующее: процессы перераспределения связей С–Н...С и С–Н...О наблюдаются в диапазоне частоты $f > 3$ ГГц [1, 7], а энтальпия активации таких процессов составляет $\Delta H^\ddagger = 3...5$ кДж/моль. Указанные процессы не установлены в исследованиях, проведенных автором настоящей работы.

Экспериментальные исследования Н-спиртов методами акустической спектроскопии в диапазоне значений частоты 10 МГц...3 ГГц свидетельствуют о том, что в этих системах наблюдается дисперсия скорости и поглощения звука. Эти процессы обусловлены реакциями разрыва и образования связей типа О–Н...О [1, 7]. Акустические спектры Н-децилового спирта, являющегося фрагментом раствора ОДС_n ($n = 3, 5, 7$), описываются двумя простыми областями дисперсии. Первая (более низкочастотная) область дисперсии обусловлена процессами разрыва и образования связей типа О–Н...О в цепочечных ассоциатах Н-децилового спирта. Вторая (более высокочастотная) область может быть определена процессами димеризации. Сопоставление релаксационных параметров первой и второй областей акустической дисперсии растворов ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) показывает, что они близки соответствующим значениям Н-децилового спирта. В связи с этим можно предпо-

ложить следующее: области дисперсии в $ОДС_n$ ($n = 3, 5, 7$) и их растворах в дибутиловом эфире обусловлены процессами разрыва и образования связей типа $О-Н...О$.

Полярная часть молекул $ОДС_n$ ($n = 3, 5, 7$) состоит из одинаковых оксиэтилированных фрагментов $\{(ОСН_2СН_2)_n ОН\}$. Атомы кислорода и гидроксильная группа $ОН$ этих фрагментов могут принимать участие в образовании внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей типа $О-Н...О$ [1, 7]. Максимальное число связей типа $О-Н...О$, которое каждая молекула $ОДС_n$ может образовывать с соседними молекулами, равно $n+2$. Две связи приходится на гидроксильную группу $ОН$ и по одной связи на атом кислорода каждой оксиэтилированной группы. Большое число центров для образования связей $О-Н...О$ на одну молекулу исследованных ПАВ дают основание предположить, что в $ОДС_n$ наряду с цепочечными ассоциатами могут образовываться фрагменты структур типа пространственно неупорядоченных сеток. С увеличением числа оксиэтилированных групп n (при одной и той же температуре) вероятность формирования квазикристаллических структур типа пространственно неупорядоченных сеток возрастает. Это предположение подтверждается экспериментально: при увеличении оксиэтилированных групп начиная с $n \geq 12$ уже при комнатной температуре растворы $ОДС_n$ представляют собой твердые вещества типа парафинов [8–10].

В результате теплового движения молекул структура жидких растворов $ОДС_n$ непрерывно меняется. В общем случае изменение пространственной структуры в жидкости можно рассматривать как совокупность большого числа независимых (для неколлективных процессов) и взаимосвязанных (для коллективных процессов) локальных перестроек структуры. В элементарных событиях неколлективных процессов принимают участие одна, две или три молекулы, которые достаточно хорошо изучены [1, 7]. В коллективных процессах участвует неопределенное число молекул, такие процессы характерны для квазикристаллических структур (типа пространственно неупорядоченных сеток). Согласно данным, приведенным в литературе [1, 7], реакции образования и распада одной связи $О-Н...О$ являются более медленными, чем процессы разрыва и образования связей типа $О-Н...О$ во фрагментах пространственно разветвленных сетчатых структур. Элементарные стадии коллективных процессов можно рассматривать как взаимосвязанную группу из многих простых событий, подобных процессу димеризации, которые протекают в различных элементах объема системы. Различия неколлективных и коллективных процессов проявляются главным образом в характере их зависимости от температуры и давления. В концентрированных растворах ПАВ могут образовываться обычные и «обратные» сферические, цилиндрические, дисковидные и другие мицеллярные структуры [11–14]. В процессе перестройки структуры жидкости при определенных условиях происходит взаимный переход обычных и «обратных мицелл», в котором основную роль играют коллективные процессы. Эти выводы могут быть сопоставимы с исследованными в растворах $ОДС_n$ процессами.

Выводы. Приведены результаты анализа термодинамических и релаксационных параметров быстрых и сверхбыстрых процессов перестройки структуры в жидких неионогенных мицеллообразующих ПАВ и их растворах. В качестве неионогенных ПАВ были исследованы оксиэтилированные производные нормального децилового спирта ОДС_n ($n = 3, 5, 7$), а также их растворы в дибутиловом эфире. Расчет параметров выполнен по данным акустических спектров скорости и поглощения звука в диапазонах значений частоты 12 МГц...2 ГГц и температуры 253...333 К. Показано, что акустические спектры могут быть описаны двумя простыми областями акустической дисперсии. Для этих областей рассчитаны значения релаксационных и термодинамических параметров. Проанализированы зависимости указанных параметров от температуры и строения молекул ПАВ. Рассмотрены возможные молекулярные механизмы процессов перестройки структуры исследованных ПАВ и их растворов. Изменение пространственной структуры жидких ОДС_n можно рассматривать как совокупность большого числа независимых и взаимосвязанных локальных перестроек структуры. В исследованных диапазонах значений частоты и температуры эти процессы в ОДС_n ($n = 3, 5, 7$) и их растворах в дибутиловом эфире могут быть обусловлены взаимосвязанными реакциями образования и распада связей типа $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. При этом в соответствии с теоретическими и экспериментальными данными реакции образования и распада одинарных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ являются более медленными, чем процессы разрыва и образования связей типа $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ в фрагментах пространственно разветвленных сетчатых структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Молекулярные взаимодействия* / Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томас; пер. с англ.; под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1984. 600 с.
2. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином, 2007. 528 с.
3. Гребеньков Д.С. Исследование релаксации модельного мицеллярного раствора. СПб.: СПбГУ, 2005. 145 с.
4. Слюсарев А.В., Персиянова М.А. Определение критической концентрации мицеллообразования в водных растворах ПАВ методом релеевского рассеяния света // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 9. С. 64–65.
5. Хусаинов Р.Р. Обоснование комбинированной технологии повышения нефтеотдачи пластов с применением ПАВ в плазменно-импульсной технологии. СПб.: НМСУ «Горный», 2014. 146 с.
6. Башикирцева М.Ю. Композиции на основе неионогенных ПАВ для комплексного решения задач повышения нефтеотдачи, подготовки и транспортировки высоковязкой нефти. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2009. 360 с.
7. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 352 с.
8. Мысик С.В. Анализ акустических спектров скорости и поглощения звука в амфифильных жидкостях // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, 2015. №3 (225). С. 164–172. DOI: 10.5862/JPM.225.17

9. Мысик С.В., Шахпаронов М.И. Акустические свойства нормального децилового спирта (степень оксиэтилирования $n = 3$) и его растворов в дибутиловом эфире // Вестник МГУ. Химия. 1986. № 7779-86. С. 1–17.

10. Мысик С.В., Шахпаронов М.И. Акустические свойства нормального децилового спирта (степень оксиэтилирования $n = 5, 7$) и их растворов в дибутиловом эфире // Вестник МГУ. Химия. 1986. № 7780-86. С. 1–20.

11. Черемисин А.Н. Воздействие акустического поля на фильтрацию двухфазной жидкости в пористом коллекторе. Дис. ... канд. техн. наук. Тюмень, 2010. 164 с.

12. Хлебников В.Н. Коллоидно-химические процессы в технологиях повышения нефтеотдачи. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2005. 277 с.

13. Муджигова Г.В. Моделирование обратных мицелл методом молекулярной динамики. Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2006. 100 с.

14. Невидимов А.В. Исследование строения обратных мицелл методом молекулярной динамики. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка, 2010. 114 с.

Мысик Сергей Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Мысик С.В. Анализ термодинамических параметров акустической релаксации ряда неионогенных поверхностно-активных веществ и их растворов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 1. С. 92–102. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-1-92-102

ANALYSIS OF ACOUSTIC RELAXATION THERMODYNAMIC PARAMETERS OF SOME NONIONIC SURFACTANTS AND THEIR SOLUTIONS

S.V. Mysik

mysik.sv@mail.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The study tested the relaxation and thermodynamic parameters of fast and ultrafast processes of some nonionic surfactants and their solutions used in practice. First, we analyzed these parameters, as well as their temperature dependence (in the range between 253 and 333 K) and their dependence on surfactants structure. Then, we calculated the relaxation and thermodynamic parameters according to the acoustic spectra of the sound velocity and absorption in some nonionic surfactants and their solutions in the frequency range from 12 MHz to 2 GHz. Finally, we examined the possible molecular mechanisms of reorganization processes of the investigated surfactants and their solutions

Keywords

The acoustic spectrum, sound velocity, sound absorption, micelle forming nonionic surfactant

REFERENCES

[1] Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. On some problems of molecular interaction. Wiley, 1980.

[2] Holmber K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. John Wiley & Sons, 2002. 562 p.

- [3] Greben'kov D.S. Issledovanie relaksatsii model'nogo mitsellyarnogo rastvora [Research relaxation model micellar solution]. St. Petersburg, St. Petersburg State University Publ., 2005. 145 p.
- [4] Slyusarev A.V., Persiyanova M.A. Determination of the critical micelle concentration in the aqueous surfactant solutions by Rayleigh scattering of light. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern High Technologies], 2013, no. 9, pp. 64–65 (in Russ.).
- [5] Husainov R.R. Obosnovanie kombinirovannoy tekhnologii povysheniya nefteotdachi plastov s primeneniem PAV v plazmenno-impul'snoy tekhnologii [Substantiation of the combined technologies improve oil recovery with the use of surfactants in the plasma pulse technology]. St. Petersburg, NMSU "Gornyy", 2014. 146 p.
- [6] Bashkirtseva M.Yu. Kompozitsii na osnove neionogennykh PAV dlya kompleksnogo resheniya zadach povysheniya nefteotdachi, podgotovki i transportirovki vysokovyazkoy nefti. Diss. dokt. tekhn. nauk [The compositions based on nonionic surfactants for complex problem solving enhanced oil recovery, preparation and transportation of heavy oil. Dr. tech. sci. diss.]. Kazan', 2009. 360 p.
- [7] Shakhparonov M.I. Mekhanizmy bystrykh protsessov v zhidkostyakh [Mechanisms of fast processes in liquids]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1980. 352 p.
- [8] Mysik S.V. Analyzing the acoustic spectra of sound velocity and absorption in the amphiphilic liquids. *Nauch.-tekh. vedomosti SPbGPU. Fiz.-Mat. Nauki* [St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics], 2015, iss. 3 (225), pp. 164–172 (in Russ.). DOI: 10.5862/JPM.225.17
- [9] Mysik S.V., Shakhparonov M.I. The acoustic properties of the normal decyl alcohol (degree of ethoxylation $n = 3$) and its solution in dibutyl ether. *Vestnik MGU. Khimiya* [Bulletin of the Moscow State University. Chemistry], 1986, no. 7779-86, pp. 1–17 (in Russ.).
- [10] Mysik S.V., Shakhparonov M.I. The acoustic properties of the normal decyl alcohol (degree of ethoxylation $n = 5, 7$) and their solution in dibutyl ether. *Vestnik MGU. Khimiya* [Bulletin of the Moscow State University. Chemistry], 1986, no. 7780-86, pp. 1–20 (in Russ.).
- [11] Tseremisin A.N. Vozdeystvie akusticheskogo polya na fil'tratsiyu dvukhfaznoy zhidkosti v poristom kollektore. Diss. kand. tekhn. nauk [Influence of the acoustic field in the two-phase fluid filtration in porous reservoir. Cand. tech. sci. diss.]. Tyumen', 2010. 17 p.
- [12] Hlebnikov V.N. Kolloidno-khimicheskie protsessy v tekhnologiyakh povysheniya nefteotdachi. Diss. dokt. tekhn. nauk [Colloid-chemical processes in technologies of enhanced oil recovery. Dr. tech. sci. diss.]. Kazan, 2005. 32 p.
- [13] Mudzhikova G.V. Modelirovanie obratnykh mitsell metodom molekulyarnoy dinamiki. Diss. kand. khim. nauk [Simulation of reverse micelles by molecular dynamics. Cand. chem. sci. diss.]. St. Petersburg, 2006. 100 p.
- [14] Nevidimov A.V. Issledovanie stroeniya obratnykh mitsell metodom molekulyarnoy dinamiki. Diss. kand. khim. nauk [Investigation of reverse micelles by molecular dynamics. Cand. chem. sci. diss.]. Chernogolovka, 2010. 114 p.

Mysik S.V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Professor of Physics Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Mysik S.V. Analysis of Acoustic Relaxation Thermodynamic Parameters of Some Nonionic Surfactants and their Solutions. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2017, no. 1, pp. 92–102. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-1-92-102