

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ И МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В РАСТВОРАХ ГИДРОТРОПОВ

А.А. Новиков¹, А.П. Семенов¹, В.И. Медведев¹, Д.С. Копицын¹,
В.Н. Курьяков², М.А. Анисимов^{*2,3}

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

² Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

³ Университет штата Мэриленд, Колледж-Парк, США

* e-mail:anisimov@umd.edu

Введение

Гидротропами называют соединения, состоящие из малых амфи菲尔ных молекул, способных повышать растворимость гидрофобных соединений в воде [1]. В отличие от обычных ПАВ (поверхностно-активных веществ), размер молекул которых достаточно велик, размер молекул гидротропов настолько мал, что они не способны образовывать стабильные мицеллы в водных растворах [2, 3]. При этом гидротропы часто используются в качестве «ко-ПАВ» (добавок к ПАВ) для стабилизации водных микроэмulsionий [4].

Аномалии поверхностного натяжения в водных растворах неионогенных гидротропов привлекли внимание ученых еще в 90-е годы прошлого века, когда была выявлена аналогия в поведении неионогенных гидротропов и ПАВ [5]. В сильно разбавленных водных растворах неионогенных гидротропов может происходить динамический процесс образования нековалентных молекулярных кластеров (флуктуаций структуры), имеющих сравнительно малый размер (порядка нанометра) и малое время жизни (порядка 10–500 пикосекунд) [6–9]. В ряде работ было показано, что долгоживущие мезоскопические неоднородности возникают в водных растворах неионогенных гидротропов в случае, когда раствор содержит третий, более гидрофобный, компонент [6, 10, 11].

Целью данной работы является изучение тройной системы, содержащей типичный неионогенный гидротроп – *трет*-бутанол, воду и модельное гидрофобное вещество – циклогексан. Особенностью данной системы является неограниченная (при атмосферном давлении и комнатной температуре) растворимость гидротропа в воде и циклогексане. Нами были получены экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость – жидкость, равновесным составам существующих фаз, межфазному натяжению во всем

диапазоне концентраций гидротропа (от нулевого содержания до критической концентрации), при которых имеет место расслоение.

Постановка эксперимента

Для приготовления образцов и изучения кривой расслоения использовали *трет*-бутанол (производитель CarlRoth, содержание основного вещества > 99%), циклогексан (производитель Экос-1, содержание основного вещества > 99,5%) и свежеприготовленную дистиллированную воду. *Трет*-бутанол и циклогексан использовали без дополнительной очистки. Положение кривой расслоения в тройной системе вода – циклогексан – *трет*-бутанол определяли путем волюметрического и гравиметрического титрования при температуре 20 °C. При гравиметрическом титровании в систему, содержащую воду и циклогексан, малыми порциями добавляли *трет*-бутанол. После добавления каждой порции титранта образец тщательно перемешивался в течение 3 минут, после чего визуально определялось фазовое состояние системы. Титрование прекращали после исчезновения межфазной границы, т.е. при переходе системы из двухфазного состояния в однофазное. Данный переход фиксировался при увеличении концентрации *трет*-бутанола в системе с шагом 0,1–0,2% мас.

Для измерения межфазного натяжения между существующими жидкими фазами были приготовлены образцы, находящиеся при комнатной температуре в двухфазном (расслоенном) состоянии. Эти образцы готовили путем взвешивания компонентов на лабораторных весах PioneerPA413C (Ohaus, США) в конических колбах объемом 100 мл. После дозирования компонентов колбы с подготовленными образцами герметично закрывали шлифованными стеклянными пробками (шлиф дополнительно герметизировали фторопластовой лентой). Каждый образец перемешивался на магнитной мешалке в течение не менее 6 часов при комнатной температуре. После прекращения перемешивания образцы выдерживали в течение не менее 16 часов для обеспечения полного расслоения образовавшейся эмульсии. После этого с помощью пипет-дозатора отбирали пробы из водной и масляной фаз каждого образца для измерения их показателей преломления, плотности, состава, поверхностного натяжения на границе с воздухом и межфазного натяжения при температуре 20 °C.

Показатель преломления фаз измерялся на рефрактометре ИРФ-454Б2М (КОМЗ, Россия). Определение содержания в пробах *трем*-бутанола и циклогексана проводилось на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия) на насадочной колонке (2 м × 2 мм; HayesepD 80/100mesh). Детектирование компонентов осуществлялось с помощью пламенно-ионизационного детектора. Параметры работы хроматографа: начальная температура термостата колонки – 90 °C, нагрев термостата колонок со скоростью 10 °C/мин до 210 °C, температура испарителя – 220 °C, температура детектора – 220 °C, расход газоносителя (аргон) – 45 мл/мин, расход водорода – 30 мл/мин, расход воздуха – 300 мл/мин. Ввод пробы осуществлялся с помощью автоматического дозатора ДАЖ-2 (Хроматэк, Россия). Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Калибровку детектора проводили с помощью градуировочных смесей, приготовленных на весах PioneerPA413C (Ohaus, США). Измерение плотности, поверхностного натяжения фаз на границе с воздухом и межфазного натяжения σ (при $\sigma > 1$ мН/м) проводили на тензиометре K20 (Kruss, Германия). Поверхностное и межфазное натяжение измеряли методом пластины Вильгельми. Низкие значения межфазного натяжения ($\sigma < 2$ мН/м) измеряли методом вращающейся капли на тензиометре SVT-20N (DataPhysics, Германия). С целью проверки адекватности показаний тензиометра K20 были дополнительно измерены поверхностное натяжение и плотность дистиллированной воды и циклогексана при температуре 20 °C. Результаты измерений хорошо согласуются с литературными данными [12].

Несколько образцов, находящихся в расслоенном (двухфазном) состоянии, были исследованы методом динамического рассеяния света на спектрометре Photocor Complex (Фотокор, Россия) с целью определения значения корреляционной длины, т.е. характерного размера критических флюктуаций. Для определения значения корреляционной длины методом динамического рассеяния света необходимо знание вязкости исследуемой жидкости. Для водной (вернее, водонасыщенной) фазы исследованных образцов, которая при расслоении оказывается в нижней части пробирки, можно пренебречь содержанием циклогексана и рассматривать вязкость этой фазы как вязкость бинарной смеси вода – *трем*-бутанол. Значения указанной вязкости при различном составе смеси вода – *трем*-бутанол брались из работы [13]. Измерения корреляционной длины в водной фазе проводились при температуре 20 °C под углом рассеяния 90 градусов. Измерения корреляционной длины критических флюктуаций в масляной фазе исследуемой системы не проводились.

Результаты экспериментальных исследований

Путем волюметрического и гравиметрического титрования было определено положение границы расслоения на фазовой диаграмме системы вода – циклогексан – *трет*-бутанол. Положение указанной границы качественно совпало с ранее опубликованными данными [10]. Однако проведенное нами определение составов фаз расслоенной системы позволило установить, что положение критической точки расслоения существенно отличается от ранее опубликованного: на треугольной фазовой диаграмме системы критическая точка смешена к вершине воды (см. рис. 1). Мы оцениваем ее положение следующим составом (% мас.): 53,36% воды + 43,10% *трет*-бутанола + 3,54% циклогексана.

При измерении межфазного натяжения в расслоенной системе было обнаружено, что падение межфазного натяжения с ростом содержания *трет*-бутанола наблюдается во всем диапазоне концентраций последнего. Для трех из изученных образцов межфазное натяжение было измерено двумя указанными выше методами. Состав первого образца (% мас.): 50% воды + 50% циклогексана (без гидротропа); состав второго образца: 39,19% воды + 39,21% циклогексана + 21,60% *трет*-бутанола; состав третьего образца: 26,03% воды + 26,01% циклогексана + 47,97% *трет*-бутанола. Для данных образцов значения межфазного натяжения, полученные с помощью метода пластины Вильгельми и вращающейся капли, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения межфазного натяжения (в ед. мН/м)

Номер смеси	Состав смеси вода/ТВА/CHX, % мас.	Метод пластины Вильгельми	Метод вращающейся капли
1	50/0/50	48,8±0,2	48,30±0,19
2	39,19/21,6/39,21	3,5±0,1	3,311±0,051
3	26,03/47,97/26,01	1,0±0,1	0,985±0,011

Из таблицы видно, что два разных метода измерения дают весьма близкие значения межфазного натяжения в широком диапазоне концентраций гидротропа. На основании полученных данных построена зависимость межфазного натяжения от содержания *трет*-бутанола в водной фазе во всем диапазоне ее устойчивости. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется изотермой фон Шишковского [14] в области низкого содержания

трет-бутанола. Однако при увеличении содержания *трет*-бутанола в системе аппроксирующая кривая уходит в нефизическую область отрицательных значений межфазного натяжения. В связи с этим была предложена следующая кроссоверная аппроксимация выражения для межфазного натяжения, сочетающая функцию быстрого падения межфазного натяжения в области низкого содержания *трет*-бутанола (как у изотермы фон Шишковского) и постепенное обращение в ноль межфазного натяжения при стремлении состава системы к критической точке расслоения:

$$\sigma / \sigma_0 = \frac{\Psi_1 \Psi_2}{\Psi_1 + \Psi_2}, \quad (1)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{1 + a_1 x}; \quad \Psi_2 = a_2 \cdot \left(\frac{x_{\text{crit}} - x}{x} \right)^{3.865}, \quad (2)$$

где $\sigma_0 = 48,8$ мН/м межфазное натяжение вода – циклогексан, x – мольная доля гидротропа в водной фазе, x_{crit} – мольная доля гидротропа в критической точке, a_1, a_2 – константы. Показатель степени 3,865, контролирующий обращение в ноль межфазного натяжения при приближении к критической точке расслоения, был получен подбором n из обработки экспериментальных данных. Как видно из рис. 2, предложенная аппроксимация вполне удовлетворительно описывает зависимость межфазного натяжения от содержания *трет*-бутанола в водной фазе.

На рис. 3 представлена измеренная зависимость обратной корреляционной длины в водной фазе от квадратного корня из межфазного натяжения. Измерения радиуса корреляции для систем, близких по составу к критической точке, проведенные методом динамического рассеяния света, показали, что зависимость обратного радиуса корреляции от квадратного корня межфазного натяжения носит линейный характер.

Заключение

В результате проведенных исследований уточнена диаграмма состояния тройной системы вода – циклогексан – *трет*-бутанол. Впервые получена зависимость межфазного натяжения расслоенной системы от содержания *трет*-бутанола в водной фазе. Показано, что в окрестности критической точки расслоения квадрат корреляционной длины в водной фазе линейно расходится с уменьшением межфазного натяжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00895).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kunz W., Holmberg K., Zemb T.* Hydrotropes // Curr. Opn. Coll. Int. Sci. 2016. V. 22. P. 99–107.
2. *Hogdon T.K., Kaler E.W.* Hydrotropic solutions // Curr. Opn. Coll. Int. Sci. 2007. V. 12. P. 121–128.
3. *Eastoe J., Hatzopoulos M.H., Dowding P.J.* Action of hydrotropes and *n*-alkyl-hydrotropes // Soft Matt. 2011. V. 7. P. 5917–5925.
4. Microemulsions: theory and practice / ed. L.M. Prince. N.Y.: Acad. Press, 1977. 179 p.
5. *Zana R.* Aqueous surfactant-alcohol systems: a review // Adv. Colloid Int. Science. 1995. V. 57. P. 1–64.
6. *Subramanian D., Boughter C.T., Klauda J.B., Hammouda B., Anisimov M.A.* Mesoscale inhomogeneities in aqueous solutions of small amphiphilic molecules // Faraday Discuss. 2013. V. 167. P. 217–238.
7. *Kezic B., Perera A.* Fluctuations and microheterogeneity in mixtures of complex fluids // Faraday Discuss. 2013. V. 167. P. 145–158.
8. *Euliss G.W., Sorensen C.M.* Dynamic light scattering studies of concentration fluctuations in aqueous *t*-butyl alcohol solutions // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4767–4773.
9. *D'Arrigo G., Giordano R., Teixeira J.* Temperature and concentration dependence of SANS spectra of aqueous solutions of short-chain amphiphiles // Eur. Phys. J. E. 2009. V. 29. P. 37–43.
10. *Subramanian D., Anisimov M.A.* Phase behavior and mesoscale solubilization in aqueous solutions of hydrotropes // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 362. P. 170–176.
11. *Sedlak M., Rak D.* On the origin of mesoscale structures in aqueous solutions of tertiary butyl alcohol: The mystery resolved // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 2726–2737.
12. *Birdi K.S.* Handbook of surface and colloid chemistry. Fourth ed. CRC Press, 2016.
13. *Kipkemboi P.K., Eastoe A.J.* Densities and viscosities of binary aqueous mixtures of nonelectrolytes: *tert*-Butyl alcohol and *tert*-butylamine // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 1937–1945.
14. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975.

ПРИЛОЖЕНИЕ

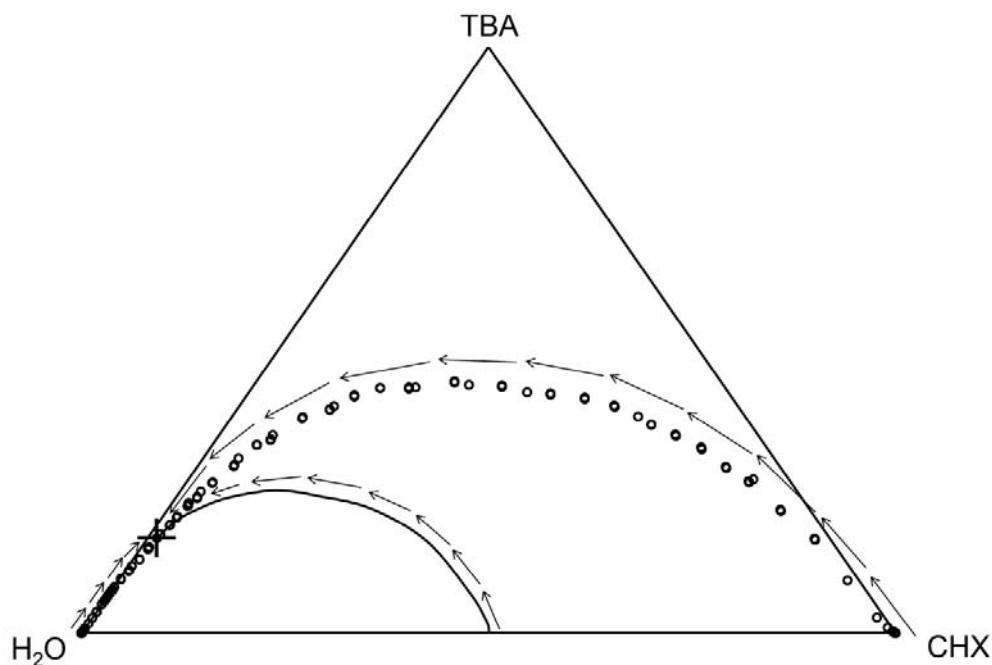


Рис. 1. Треугольная диаграмма состояния тройной системы вода – циклогексан – *трет*-бутилалкогол: H_2O – вершина воды, TBA – вершина *трет*-бутилалкогола, CHX – вершина циклогексана; круглыми знаками показана граница расслоения (выше границы – однофазная область, ниже границы – двухфазная), крестом показана критическая точка расслоения, стрелками показано направление движения к критической точке составов равновесных фаз и составов, соответствующих серединам нод

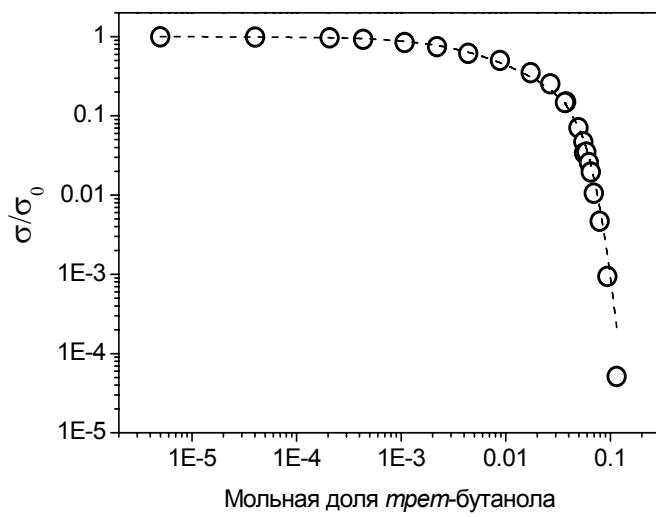


Рис. 2. Зависимость нормализованного межфазного натяжения от мольной доли *tert*-бутанола в водной фазе в двойном логарифмическом масштабе.
Круглые точки – экспериментальные данные. Пунктирная линия – кроссоверная аппроксимация (1)

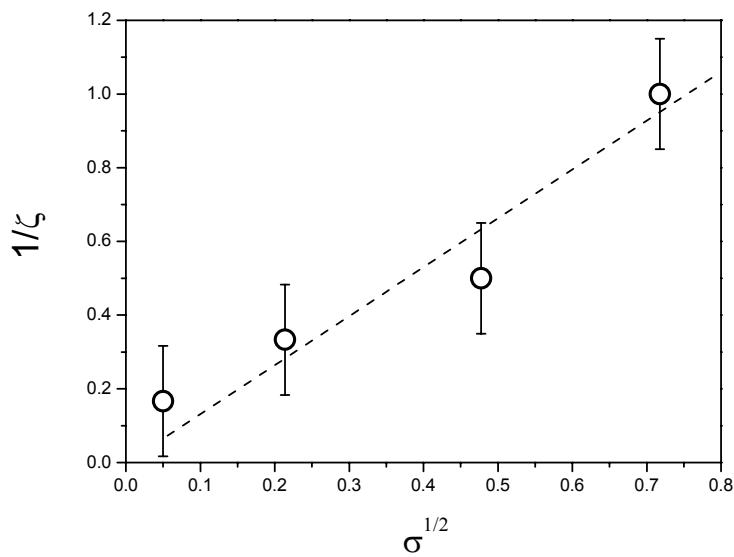


Рис. 3. Зависимость обратной корреляционной длины в водной фазе расслоенной системы вода – циклогексан – *tert*-бутанол как функция квадратного корня от межфазного натяжения