

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ, II

Реология и стабильность систем гомологического
ряда кальциевых мыл предельных
кислот—ксилол—вода

И. АНДОР,

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

Я. БАЛАЖ,

Кафедра коллоидной химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

С. В. ФЕЛЬДМАН

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова,
Одесса

(Поступило в редакцию 16 января 1974 г.)

Исследованы структурно-механические свойства и стабильность систем мыло — ксилол — вода для кальциевых солей предельных монокарбоновых кислот с четным числом углеродных атомов от капроновой до стеариновой кислоты. Показана необходимость учета молярных, а не весовых концентраций мыл при рассмотрении реологических и других свойств исследуемых систем. Предложена и экспериментально показана целесообразность применения величины весового соотношения гидрофильных и липофильных частей молекул (СГЛ), представляющей возможность количественной оценки структурообразующих свойств мыл гомологического ряда в углеводородах. Проведено отнесение реологических параметров и показателей стабильности к молекулярным свойствам компонентов системы.

Несмотря на многочисленные исследования мыльных смазок, теоретические основы подбора загустителя, оптимального для конкретного применения, до сих пор не созданы [1—4]. Между тем развитие техники требует как создания многофункциональных смазок, пригодных для широкого интервала температур, при высоких градиентах скорости сдвига и больших контактных напряжениях, так и смазок, обладающих оптимальными свойствами в определенных специфических условиях. Опыт применения мыльных смазок в процессах обработки металлов давлением и в ряде других случаев, свидетельствует о том, что наибольший интерес представляют именно эти смазки [5]. В последнее время при изготовлении смазок широко применяются индивидуальные жирные кислоты и их композиции. Это позволяет получать смазки с более воспроизводимыми свойствами, чем при использовании жирового сырья, состав которого сложнее. Производство и применение пластичных смазок, все же еще основываются главным образом на эмпирических результатах [6]. В литературе имеется много данных о характере структур мыльно-масляных

систем, однако, еще нет сведений о том, каким образом можно создать определенную требуемую структуру [7].

Чрезвычайно велика, хотя до сих пор мало изучена роль воды в смазках. Вода содержится в любых смазках и даже в небольших количествах нередко оказывает решающее влияние на их структуру и свойства [8, 9].

В предыдущем сообщении [10] нами было рассмотрено влияние интенсивности диспергирующего воздействия и времени созревания геля кальциевой соли лауриновой кислоты на его структурно-механические свойства и стабильность в эмульсионной системе мыло — ксилол — вода. Изучение свойств представителей гомологического ряда предоставляет особо благоприятные условия для изучения механизма возникновения структур и их течения в дисперсных системах и для интерпретации полученных результатов на молекулярном уровне.

Задача данной работы заключалась в определении влияния длины углеводородного радикала монокарбоновых предельных кислотных остатков кальциевых мыл на структурно-механические свойства и стабильность системы мыло — ксилол — вода.

Экспериментальные результаты

Методика проведения опытов подробно описана нами ранее в работе [10]. В данной работе применялись жирные кислоты производства „Флука” марки „ч.д.а.” Диспергирование систем производили в течение 5 минут при 4250 об/мин мешалки гомогенизатора. Реологические измерения с помощью ротационного вискозиметра проводили 10 минут спустя после приготовления системы. Во всех процессах и измерениях было осуществлено термостатирование с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$ при температуре 25°C .

В литературе нами не были найдены данные по систематическому исследованию реологических свойств мыльных систем гомологического ряда. В работах подобного характера авторы ограничивались рассмотрением разрозненных представителей рядов [8,11]. В тройных системах мыло — масло — вода, в которых вода находится в виде дисперсной фазы, на наш взгляд, особенно важно проведение исследования в широком интервале молекулярных весов для определения возможного влияния гидрофильно-липофильного баланса молекул мыла на структурообразование, реологические свойства и стабильность таких систем. Исходя из этого, нами было проведено изучение систем с кальциевыми солями предельных монокарбоновых кислот с четным числом атомов углерода от 6 до 18 углеродных атомов.

На рис. 1 представлены кривые течения систем с фазовым составом $\Phi_B = 0,14$ и $\Phi_K = 0,84$, приготовленных с равными весовыми концентрациями кальциевых мыл в системе 7,56 г/100 мл. Кривые течения представлены только нисходящей ветвью, поскольку не обнаружены отклонения от найденной ранее зависимости [10]. Как видно из данных рис. 1, для всех систем характерно течение обобщенных бингамовских тел. Все полученные нами кривые течения имели аналогичный характер, поэтому первичные данные в дальнейшем не приводятся.

На рис. 2 представлены величины предельных напряжений сдвига (τ_B)

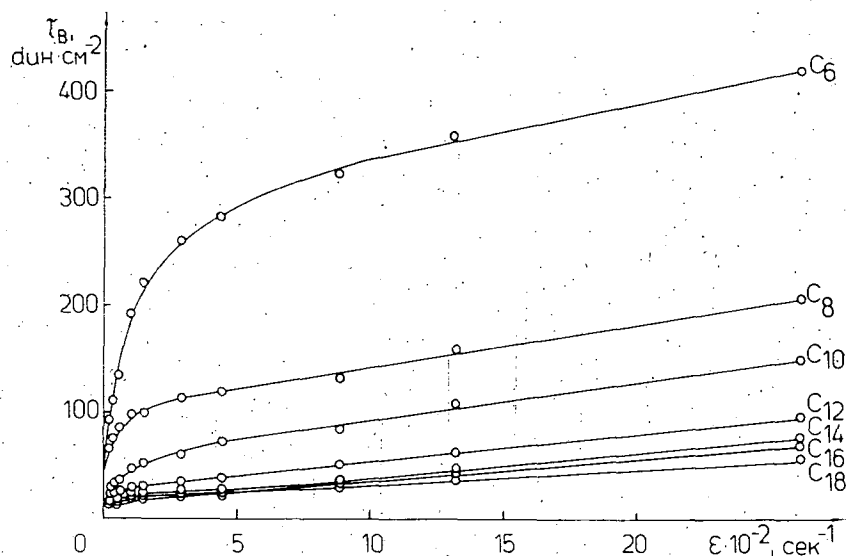


Рис. 1. Кривые течения систем мыло — керосин — вода для кальциевых солей кислот гомологического ряда (C_n — число атомов углерода в кислоте)

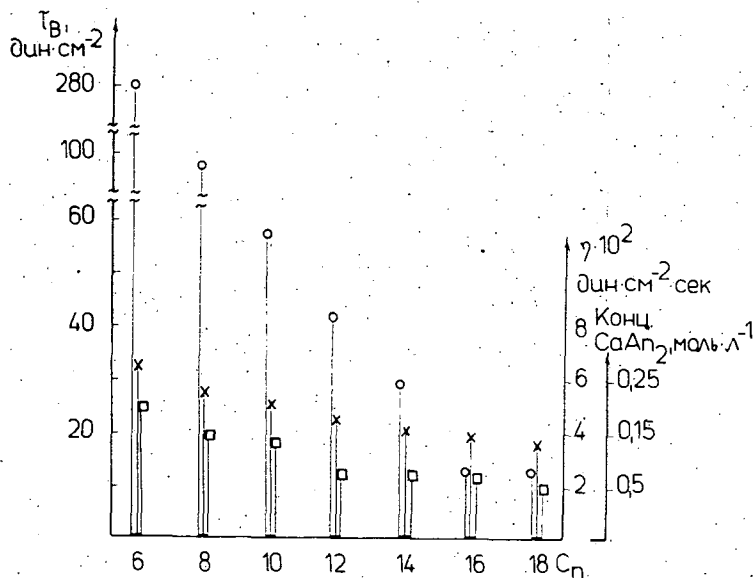


Рис. 2. Диаграмма предельного напряжения сдвига (τ_B) — \circ и пластической вязкости (η) — \square систем с кальциевыми мылами, при их концентрации 7,56 г/100 мл, для гомологического ряда кислот (C_n). Молярные концентрации мыл — \times

и пластических вязкостей (η) для систем с кальциевыми мылами с разным числом углеродных атомов в углеводородной цепи. Хорошо заметно, что при равной весовой концентрации мыл наблюдается резкое снижение бингамовского предельного напряжения сдвига с увеличением длины углеводородной

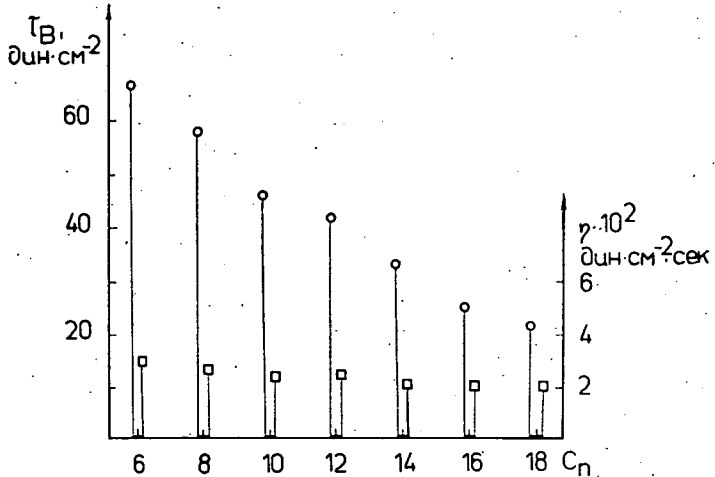


Рис. 3. Диаграмма предельного напряжения сдвига (τ_B) — о и пластической вязкости (η) — □ систем с кальциевыми мылами, при их концентрации 0,17 моль/л, для гомологического ряда кислот (C_n)

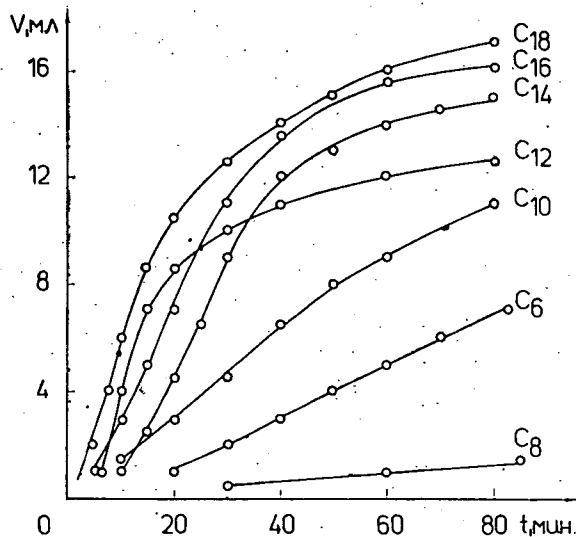


Рис. 4. Кинетика выделения ксилола из систем мыло — ксилол — вода для кальциевых солей кислот гомологического ряда при концентрации 1,75 г/100 мл, $\Phi_B=0,2$, $\Phi_K=0,8$ и $V_{\text{общ}}=40$ мл (C_n — число атомов углерода в кислоте)

цепи кислотного остатка. Значения величин пластической вязкости весьма малы — порядка нескольких сантипуазов —, но для первых членов изучаемого ряда достаточно явно выражена тенденция снижения η с увеличением длины углеводородного радикала мыла. Подобные зависимости наблюдаются в тех случаях, когда функциональные группы молекул играют основную роль в структурообразовании. При равной весовой концентрации мыл, количество функциональных групп в исследуемом интервале возрастает более чем в 2 раза с уменьшением молекулярного веса.

На рис. 3 представлены данные по предельным напряжениям сдвига и пластическим вязкостям для систем мыло — ксилол — вода, при равных молярных концентрациях кальциевых мыл. Из полученных данных следует, что пластическая вязкость, по-существу, незначительно меняется в изученных системах. В то же время бингамовское предельное напряжение сдвига снижается с удлинением углеводородной цепи в исследуемом ряду, примерно, в 3 раза. Эти данные показывают, что между реологическими и молекулярными

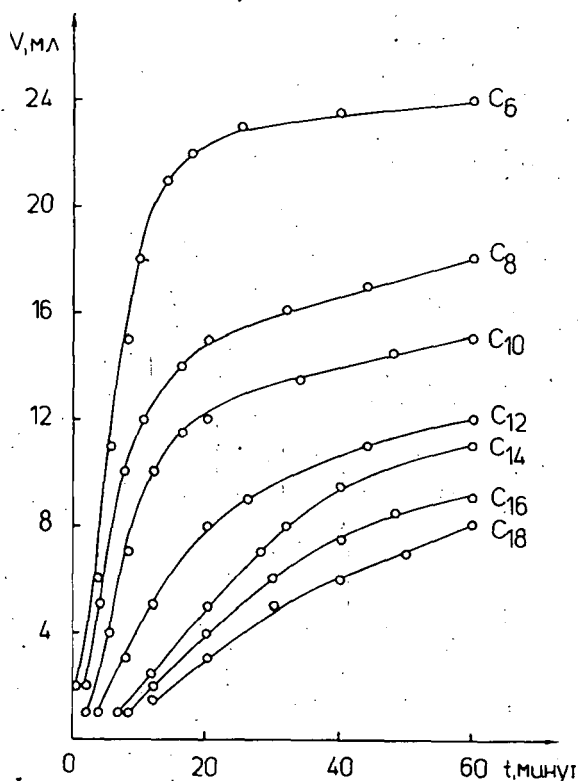


Рис. 5. Кинетика выделения ксилола из систем мыло — ксилол — вода для кальциевых солей кислот гомологического ряда при концентрации 0,04 моль/л, $\Phi_B=0,2$, $\Phi_K=0,8$ и $V_{\text{общ}}=40$ мл (C_n — число атомов углерода в кислоте)

свойствами изучаемой тройной системы нет столь простой зависимости как в тех случаях, когда какое-нибудь свойство системы определяется только числом функциональных групп.

Для выяснения характера взаимодействия между компонентами системы и установления закономерностей возникновения элементов структуры, ценные данные можно получить при изучении характера и кинетики процесса разделения фаз, т. е. стабильности системы. С этой целью нами были изучены системы, полученные аналогичным предыдущим методом, однако, для получения данных о возникновении структур необходимо было применение концентраций мыла, при которых не образуются сплошные структурные каркасы в системах ни с одним из изучаемых мыл. На рис. 4 и 5 представлены кинетики отделения масляной фазы в системах при равных весовых и молярных концентрациях мыл, соответственно. Весьма примечательно, что гомологический ряд дает противоположную зависимость в этих двух случаях. Исключение представляет только система с капронатом кальция при равных весовых концентрациях (рис. 4).

Изученные системы с точки зрения устойчивости представляют еще одну особенность: вода, кроме гидратирующей входящей в структуру мыла, как вторая жидкая фаза системы, во всех случаях (за исключением с капронатом кальция) отделялась сразу после прекращения перемешивания. Таким образом, для сравнения стабильности систем в отношении выделения водной фазы мы могли воспользоваться только полными объемами отделившейся воды. Для

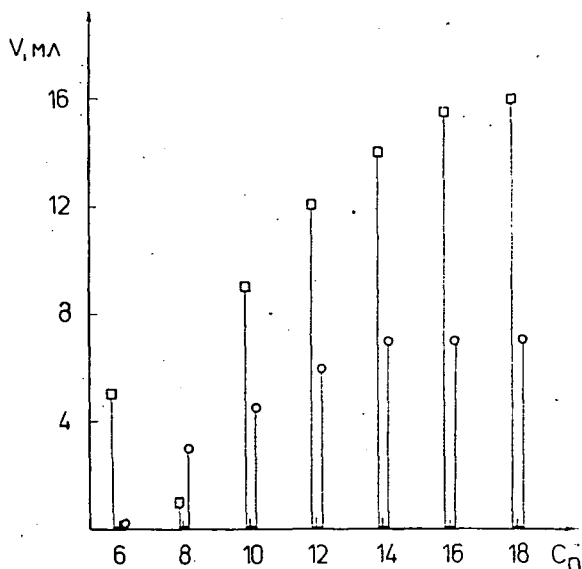


Рис. 6. Диаграмма неустойчивости (V мл выделившейся фазы) систем с кальциевыми мылами (конц. = 1,75 г/100 мл) для гомологического ряда кислот (C_n): ксилол — □, вода — ○

количественного сравнения устойчивости систем в отношении выделения масляной фазы, мы пользовались объемами отделившегося ксилола за 1 час. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 6 и 7.

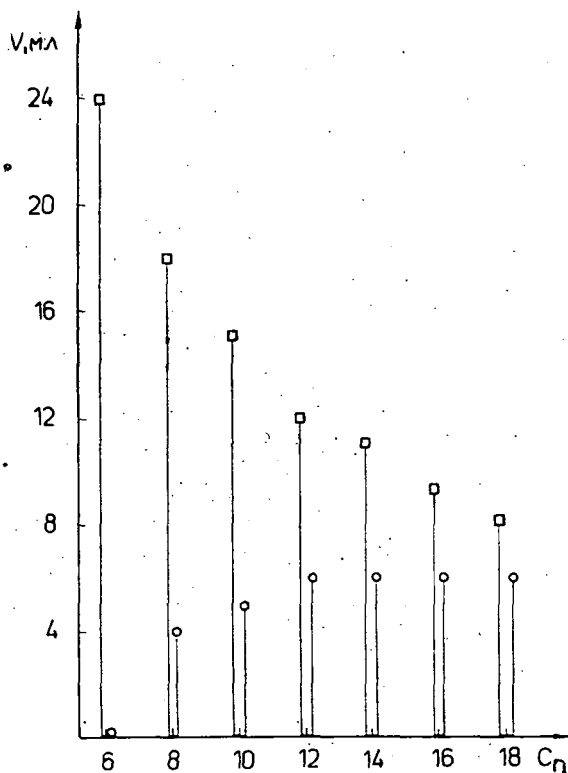


Рис. 7. Диаграмма неустойчивости (V мл выделившейся фазы) систем с кальциевыми мылами (конц. = 0,04 моль/л) для гомологического ряда кислот (C_n): ксилол — □, вода — ○

Обсуждение результатов

Установление механизма возникновения структур и их разрушения в течении на молекулярном уровне является одной из наиболее важных и интересных проблем реологии дисперсных систем. Как известно, структурно-механические свойства характеризуют возникновение в системе структур различного вида. В некоторых ранних работах [12] указывалось, что для построения молекулярной теории течения структурированных систем необходимо пользоваться эффективной вязкостью, как величиной, отражающей всю сложность процесса течения с той или иной степенью разрушения структуры, в равновесных условиях стационарного потока. За бингамовскими параметрами при-

навалось их большое феноменологическое значение в расчетном аппарате теории пластичности и пластично-вязкого потока. Однако, со все более широким развитием исследований в области физико-химической механики дисперсных систем большинство авторов [13] стало пользоваться бингамовскими параметрами, как имеющими определяющее значение для характеристики реологического поведения вязко-пластичных тел. Так, например, в работах [8,14] отмечается, что сопротивление системы течению складывается из составляющих: сопротивления разрушению струнного каркаса и разрыву отдельных частиц дисперсной фазы (прочность структуры — τ_B); вязкого сопротивления течению дисперсионной среды и сопротивления создаваемого потоком частиц дисперсной фазы и обломками структурного каркаса (вязкость системы — η_B).

В работе [10] нами было показано, что в исследованной системе лаурат кальция — ксилол — вода предельное напряжение сдвига (τ_B), при прочих равных условиях, определяется дисперсностью структурообразующих элементов, а пластическая вязкость (η) в основном природой и силами взаимодействия, составляющих систему компонентов. Таким образом очевидно, что для систем, подчиняющихся закономерностям течения обобщенных вязко-пластичных тел, анализ экспериментальных данных по бингамовским параметрам представляет возможность получения наиболее достоверных сведений о характере имеющихся структур.

При изучении мыльно-масляных систем большую трудность составляет то обстоятельство, что при их изготовлении обычно образуются связи как кристаллизационного, так и коагуляционного характера. Последние имеют значительно меньшую прочность, примерно в 20 раз [15], чем кристаллизационные. При реологических испытаниях вязко-пластичных систем пространственная сетка в объеме, занятым стационарным потоком, оказывается разрушенной во все большей и большей степени, однако, такое разрушение никогда не доходит до конца [12]. Вследствие этого, получение достаточно достоверных количественных данных, позволяющих произвести отнесение реологических параметров к определенным элементам структуры, весьма затруднено. Принятая нами методика получения структурированной тройной системы, способом образования мыла на границе раздела фаз эмульсии в изотермических условиях, позволяет рассматривать структуры в отсутствие кристаллизационных связей, возникающих при обычных методах приготовления, когда структурный каркас образуется при охлаждении истинно растворенного в масляной фазе мыла, т. е. при кристаллизации. Наличие одних только коагуляционных контактов в наших системах обеспечивает получение более простых экспериментальных зависимостей и значительно облегчает их интерпретацию. Вследствие этого появляется возможность наметить вероятный механизм возникновения и течения структур в таких тройных системах — мыло — масло — вода.

Из данных рис. 1 видно, что тройная система мыло — ксилол — вода, при изученной концентрации кальциевых мыл (7,56 г/100 мл) исследуемых кислот, имеет кривые течения характерные для обобщенных бингамовских тел в интервале градиентов скорости от 16,2 до 2620 сек⁻¹. Это показывает, что и следовало ожидать, что в гомологическом ряду мыл одного металла, возникающие структуры имеют одинаковую природу и, следовательно, аналогичный

характер течения. Однако, обращает на себя внимание непропорционально высокое значение τ_B в системе с капронатом кальция.

При равной весовой концентрации мыл предельное напряжение сдвига с увеличением молекулярного веса мыла снижается (рис. 2). Это свидетельствует о том, что основным структурообразующим элементом в этих системах являются полярные группы мыл. К такому же выводу приходили авторы в работах [16,17] на основании изучения влияния добавок солей на структурообразование в мыльных псевдогелях и по данным теплот адсорбции углеводородов на мылах. Все же прямой корреляции между прочностью структуры и количеством полярных групп нет, как это видно также из данных рис. 2, на котором приведены рассчитанные молярные концентрации соответствующих мыл. Непосредственную экспериментальную проверку роли полярных групп в структурах можно провести при реологическом изучении систем с равными молярными концентрациями мыл. В таком случае, если связи структуры строились бы по всем наличным полярным группам, следовало бы получить независимость прочности структуры от молекулярного веса. Данные рис. 3 показывают, что τ_B в случае равных молярных концентраций мыл снижается при удлинении цепи углеводородного радикала мыла, хотя в значительно меньшей мере, чем это наблюдалось при равных весовых концентрациях.

Из общей теории структуры мыльно-масляных псевдогелей известно [9, 18, 19], что мыльные кристаллиты (фибриллы) составляют основу структурного каркаса. Ввиду того, что углеводородные цепи обладают значительным сродством к ароматическим углеводородам [20, 21], коагуляционные связи могут возникнуть в наших системах в основном только за счет полярных групп, находящихся на гранях кристаллитов мыла. Из этого следует, что только определенная доля полярных групп может участвовать в создании структурной сетки системы. При этом само собой разумеется, что дисперсность и анизодиаметричность частиц мыльной фазы приобретает большое значение [22]. В работе [23] было показано, что в гомологическом ряду металлического мыла в ароматическом углеводороде число агрегаций при образовании мицелл уменьшается незначительно с увеличением длины цепи. Если к этому учесть структуру кристаллитов мыл [9,24], то становится очевидным, что дисперсность и анизодиаметричность частиц должна быть тем большей, чем меньше длина углеводородной цепи мыла. Естественно, с увеличением дисперсности и анизодиаметричности частиц возрастает вероятность образования коагуляционных контактов и возрастает прочность возникающих структур [8].

Рассматривая пластическую вязкость систем, данные рис. 2 указывают на непосредственную связь между молярной концентрацией мыла и пластической вязкостью в серии опытов с равными весовыми концентрациями мыл. В таком случае, при равных молярных концентрациях должно наблюдаться постоянство пластической вязкости в гомологическом ряду мыл. Данные рис. 3 показывают хорошее совпадение этих представлений с полученными экспериментальными данными, т. е. наличие постоянства пластической вязкости. Небольшие отклонения результатов объясняются экспериментальными ошибками, возникающими прежде всего вследствие того, что при высоких прочностях структур в условиях наших опытов (область измерений для экстрапо-

Таблица I

Сводные данные систем, изученных в реологических испытаниях

1 Тривиальное название мыла	2 C_0 кисл.	3 Мол. вес кислоты	4 Мол. вес мыла	5 Концентр. весов. сер.		6 Концентр. моляр. сер.		7 СГЛ	8 τ_B дин/см ² мол. сер.	9 τ_B дин/см ² вес. сер.	10 $\eta \cdot 10^2$ из мол. сер.	11 $\eta \cdot 10^2$ из вес. сер.	12 $\frac{\tau_B}{СГЛ} \cdot 10^{-2}$
				моль		моль							
				л	100мл	л	100мл						
Са-капронат	6	116.16	270.40	0.28	7.56	0.17	4.66	0.66	65.6	283	2.9	4.9	1.0
Са-каприлат	8	144.22	326.42	0.23	7.56	0.17	5.64	0.50	57.4	98.0	2.5	3.8	1.1
Са-капринат	10	172.27	382.62	0.20	7.56	0.17	6.60	0.39	45.1	57.4	2.3	3.6	1.2
Са-лаурат	12	200.32	438.72	0.17	7.56	0.17	7.56	0.33	41.0	41.0	2.3	2.3	1.2
Са-миристат	14	228.32	494.72	0.15	7.56	0.17	8.55	0.28	32.8	28.7	1.9	2.3	1.2
Са-пальмитат	16	256.43	550.86	0.14	7.56	0.17	9.50	0.24	24.6	12.3	1.9	2.3	1.0
Са-стеарат	18	284.48	607.04	0.12	7.56	0.17	10.5	0.22	20.5	12.3	1.9	1.8	0.9

ляции от 880 до 2620 сек⁻¹) не достигается еще необходимое разрушение структуры. В результате этого экспериментально получают несколько заниженные значения τ_B и завышенные η , в тем большей мере, чем выше прочность изучаемой структуры. Наличие количественной связи между пластической вязкостью и молярной концентрацией мыл свидетельствует о том, что при течении этих систем основное влияние на величину вязкости имеют сильно взаимодействующие полярные группы мыл. Из этого следует, что после разрушения сплошного структурного каркаса вязкость системы определяется природой компонентов системы: вязкостью жидких фаз, количеством и характером мест твердой дисперсной фазы, способных образовать коагуляционные контакты. Влияние размера и формы первичных частиц в установившемся стационарном потоке, по-видимому, имеет второстепенное значение.

Нам представлялось весьма заманчивым попытаться найти подобную количественную связь между полученными экспериментальными данными по предельным напряжениям сдвига структур и параметрами, которыми могут характеризоваться исследуемые мыла. В таблице I представлены основные данные по изученным мыльным системам. По данным табл. I можно сделать ряд заключений, кроме обсужденных уже выше вопросов. Весьма примечательно, что в опытах при равных молярных концентрациях мыл (столбец 6) их весовая концентрация, и соответственно объемное заполнение, по исследуемому интервалу возрастает более чем в 2 раза, но, несмотря на это, как τ_B , так и η уменьшаются (стб. 8 и 10). Для количественной характеристики наблюдаемой зависимости предельного напряжения сдвига при равных молярных концентрациях мыл, на наш взгляд, можно предложить величину (стб. 7), получаемую при расчете весового соотношения гидрофильной группы мыла (4 атома кислорода + атом кальция) к липофильной части (углеводородные цепи) молекул (СГЛ). Величина СГЛ представляет собой своеобразный гидрофильно-липофильный баланс мыльных молекул. То обстоятельство, что величины τ_B (стб. 8), отнесенные к величине СГЛ дают значения, по существу, постоянные $(1 \pm 0,2) \cdot 10^2$ (стб. 12), показывает, что СГЛ можно рассматривать как коэффициент, соответствующий доле полярных групп, способных участвовать в образовании коагуляционных контактов структуры. Как уже указывалось выше, эта доля полярных групп, в результате строения молекул и кристаллитов мыл, должна уменьшаться в гомологическом ряду с увеличением молекулярного веса. По-видимому, в соответствии с этим наблюдается уменьшение предельных напряжений сдвига в системах мыло — ксилол — вода (стб. 8).

К описанным реологическим испытаниям нами были подобраны ранее [25] такие соотношения компонентов, которые позволили получение достаточно устойчивых систем при проведении реологических испытаний для всех изучаемых мыл. Мы стремились при этом применить невысокие концентрации мыла, поскольку в менее концентрированных системах более явно проявляются и легче обнаруживаются основные закономерности образования и течения структур в дисперсных системах [26].

Весьма значительным в теоретическом и практическом отношениях является вопрос так называемой „коллоидной стабильности” мыльных систем, т. е. устойчивости системы во времени против процесса макроскопического разделения фаз. При изучении этого явления можно получить весьма

ценные сведения о свойствах системы и о взаимодействии ее компонентов, особенно при отсутствии сплошной пространственной структуры, наличие которой значительно усложняет происходящие процессы. Аналогично предыдущим реологическим опытам, изучение стабильности было проведено по двум сериям: при равных весовых (1,75 г/100 мл) и молярных (0,04 моль/л) концентрациях мыл в системах (табл. II). Такие системы в сильной мере агрегативно и седиментационно неустойчивы и удобно следить за происходящими в них процессами самопроизвольного разделения фаз.

Кинетика выделения ксилола во всех случаях (рис. 4 и 5) показывает обычный ход интегральных кривых накопления при седиментации. Однако, весьма примечателен факт противоположного изменения скорости выделения ксилола в гомологическом ряду кальциевых мыл в сериях при равных молярных и равных весовых концентрациях. Возрастание устойчивости системы с удлинением углеводородной цепи в молярной серии (рис. 7), легко объясняется влиянием изменений лиофильности [20, 21] и повышением весовой концентрации дисперсной фазы (табл. II, стб. 4).

Таблица II

Сводные данные систем, изученных в испытаниях по устойчивости

1 Тривиальное название мыла	2 С _п кисл.	3 Концентрации весовой сер.		4 Концентрации молярн. сер.		5 СГЛ	6 V кисл. мл	7 V/СГЛ
		моль/л	г/100мл	моль/л	г/100мл.			
Са-капронат	6	0.065	1.75	0.04	1.08	0.66	24	36.4
Са-каприлат	8	0.054	1.75	0.04	1.30	0.50	18	36.0
Са-капринат	10	0.045	1.75	0.04	1.53	0.39	15	38.5
Са-лаурат	12	0.040	1.75	0.04	1.75	0.33	12	36.4
Са-мирилат	14	0.035	1.75	0.04	1.98	0.28	11	39.4
Са-пальмитат	16	0.032	1.75	0.04	2.20	0.24	9	37.5
Са-стеарат	18	0.029	1.75	0.04	2.43	0.22	8	36.3

Найденную экспериментально зависимость выделения ксилола в гомологическом ряду при равных весовых концентрациях (рис. 6), на наш взгляд, можно объяснить изменениями структурообразующих свойств, мыл. При самопроизвольном отделении фаз друг от друга происходит седиментация крупных структурированных агрегатов мыла. Размеры этих агрегатов и их разветвленность (рыхлость) тем больше, чем больше склонность к структурообразованию у соответствующих мыл и, наоборот, тем меньше скорость разделения фаз. Как уже указывалось нами, количество коагуляционных контактов зависит от молярной концентрации, следовательно, с уменьшением молекулярного веса мыла, при равных весовых концентрациях, возрастает структурообразование и стабильность в системах.

Ценные сведения о структуре изученных систем дали наблюдения за выделением водной фазы при отсутствии сплошного структурного каркаса мыла. Проследить кинетику выделения воды не было возможности ввиду немедлен-

ного появления почти всего количества воды на дне сосуда, в котором производилось диспергирование системы. Как известно [9], часть воды входит в структуру мыльных кристаллитов, остальная же часть находится в диспергированном состоянии в виде эмульсии в масле. Факт немедленного выделения диспергированной доли воды и данные рис. 7 могут объясняться тем, что в системах с мылами, имеющими 24 углеродных атома и более, не образуется защитного адсорбционного слоя на капельках воды. В этих случаях вода остается в виде эмульсии только в том случае, если сплошное структурообразование в системе удерживает ее механическими силами в таком виде. Устойчивая обратная эмульсия воды в ксилоле в обычном смысле образовалась только в присутствии капроната кальция. В этом случае, за время наблюдения (48 часов) не обнаруживалось выделение воды в сплошную фазу, но ксилол выделялся несколько быстрее ожидаемого, вследствие седиментации не коалесцирующих капелек воды (рис. 4 и 6). Каприлат и капринат кальция образуют весьма слабый защитный адсорбционный слой (рис. 6 и 7). Таким образом, особенности реологического поведения системы с капронатом кальция становятся понятными: образование эмульсии воды в ксилоле, защищенной достаточно прочным адсорбционным слоем мыла, изменяет условия структурообразования в системе, что наиболее ярко проявилось при равных весовых концентрациях мыл (рис. 2).

Выделение ксилола в серии опытов при равных молярных концентрациях (табл. II, стб. 6) отнесенное к рассчитанным величинам СГЛ (стб. 5) дает аналогичную закономерность постоянства соотношения 38 ± 2 (стб. 7), как это наблюдалось нами для предельных напряжений сдвига (табл. I, стб. 12). Эти данные свидетельствуют о тесной связи структурообразования и стабильности мыльно — масляных систем. Наши данные находятся в хорошем согласии с литературными [27], согласно которым в присутствии стеарата лития в масле, увеличение дисперсности и анизодиаметричности частиц приводит к возрастанию предела прочности и коллоидной стабильности системы.

Таким образом, можно прийти к заключению, что в системах кальциевых мыл — ксилол — вода, полученных в изотермических условиях, основным структурообразующим элементом, обуславливающим реологическое поведение и стабильность систем, являются коагуляционные связи полярных групп. Их общее количество и доля способная к образованию коагуляционных контактов изменяются в гомологическом ряду мыла при равном весовом содержании его в системах. В соответствии с этим при реологических и других испытаниях необходимо учитывать прежде всего молярную концентрацию мыл. Весьма пригодной величиной характеристики структурообразующих свойств мыл в углеводородах является, предложенная и проверенная экспериментально, величина СГЛ.

Низшие гомологи кальциевых мыл способны образовать защитный адсорбционный слой на каплях эмульсии воды в масле, что резко отражается на коллоидной стабильности и структурно-механических свойствах тройных систем мыло — масло — вода. Полученные закономерности изменений реологических параметров в гомологическом ряду кальциевых мыл в значительной мере определяются взаимодействием масляной фазы и мыл, следовательно, в углеводородных средах другой природы будут отличаться от найденных для ксилола.

Литература

- [1] Сборн.: Трение и граничная смазка, Изд. ИЛ. Москва. 1953.
- [2] *Braithwaite, E. R.*, Editor: *Lubrication and Lubricants*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1967.
- [3] *Синицын В. В.*: Подбор и применение пластичных смазок, Изд. Химия, Москва. 1969.
- [4] *Кокрофт М. Г.*: Смазка и смазочные материалы, Изд. Металлургия, Москва. 1970.
- [5] *Курчик Н. Н., В. В. Вайншток, Ю. Н. Шехтер*: Смазочные материалы для обработки металлов резанием, Изд. Химия, Москва, 1972, стр. 172.
- [6] *Горенштейн М. М.*: Трение и технологические смазки при прокатке, Изд. Техника, Киев. 1972.
- [7] *Vámos E., X. Liebl*: *Magy. Kém. Lapja* **23**, 694 (1968).
- [8] *Фукс И. Г.*: Пластичные смазки, Изд. Химия, Москва. 1972.
- [9] *Трапезников А. А., Е. М. Шлосберг*: Коллоидн. ж. **8**, 421 (1946).
- [10] *Андор И., Я. Балаж*: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **19**, 103 (1973).
- [11] *Трапезников А. А., Г. В. Белугина, Ф. М. Рясавская*: Коллоидн. ж. **20**, 254 (1958).
- [12] *Михайлов Н. В., П. А. Ребиндер*: Коллоидн. ж. **17**, 107 (1955).
- [13] *Vámos E., Mózes Gy., Fehérvári A.*: *Magy. Kém. Lapja* **22**, 445 (1967).
- [14] *Овчаренко Ф. Д., С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третьинник*: Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов, Изд. Наукова думка, Киев. 1965, стр. 35.
- [15] *Сегалова Е. Е., П. А. Ребиндер*: Коллоидн. ж. **10**, 223 (1948).
- [16] *Трапезников А. А., Г. В. Белугина*: Докл. АН СССР **94**, 97 (1954).
- [17] *Groszek A. J.*: *Magy. Kém. Lapja* **23**, 302 (1968).
- [18] *Lawrence, A. C.*: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 660 (1938).
- [19] *Freund M., Helzler L., Pallay I., Vámos E.*: *Ásványolajpar IV. (Нефтяная промышленность IV.) Kémiai anyagok, parafin, bitumen, Nehézipari Könyvkiadó, Budapest, 1953.*
- [20] *Демченко П. А., А. В. Думанский, Л. Г. Демченко*: Коллоидн. ж. **14**, 164 (1952).
- [21] *Шинода К., Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура*: Коллоидные поверхностно-активные вещества, Изд. Мир, Москва, 1966, стр. 109.
- [22] *Синицын В. В., Ю. Л. Ишук, Б. Н. Карпинин*: Коллоидн. ж. **27**, 264 (1965).
- [23] *Nelson, S. M., R. C. Pink*; *J. Chem. Soc.* **1952**, 1744.
- [24] *Солнышкин В. И.*: Коллоидн. ж. **19**, 736 (1957).
- [25] *Andor J., V. Feldman, A. Balassiné-Benyus*; 10th Symposium on Colouristics, Eger. 1973, p. 87.
- [26] *Мирза-Абдуллаева О., Г. В. Белугина, С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер*: Коллоидн. ж. **31**, 97 (1969).
- [27] *Синицын В. В., К. И. Климов, Е. В. Алеева*: Коллоидн. ж. **22**, 469 (1960).

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MULTICOMPONENT EMULSION SYSTEMS

Rheological and Stability Studies in Systems of Calcium Soaps of the Homologous Series of Saturated Monocarboxylic Acids, Xylene and Water

J. Andor, J. Balázs and S. V. Feldman

Rheological properties and stability of soap—xylene—water systems of calcium salts of saturated carboxylic acids with even carbon numbers from caproic acid to stearic acid were studied. The necessity of using molar concentrations instead of weight concentrations for the characterization of systems in rheological and other studies is demonstrated. The usage of the weight ratio of the hydrophilic and lyophobic parts (RHL) is justified and recommended for quantitative characterization of the structure forming power of soaps of the homologous series in hydrocarbons. The rheological parameters and the characteristics of stability are interpreted in terms of molecular properties.