



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 92867

(13) C2

(51) МПК (2009)
G01N 13/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИМІРЮВАННЯ ДИНАМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1

2

(21) а200910440

(22) 15.10.2009

(24) 10.12.2010

(46) 10.12.2010, Бюл.№ 23, 2010 р.

(72) КІСІЛЬ ІГОР СТЕПАНОВИЧ, КІСІЛЬ РОМАН ІГОРОВИЧ, КУЧІРКА ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

(73) ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

(56) UA 9651 A 30.09.1996

SU 661302 C1 05.05.1979

DE 202004012573 U1 13.01.2005

US 4527421 A 09.07.1985

(57) Спосіб вимірювання динамічного поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин, що включає вимірювання надлишкових тисків газу у камері, в яку подають газ через постійний ламінарний дросель від джерела стабілізованого тиску і до якої під'єднаний вертикально занурений на задану глибину у розчин калібрований капіляр, з вихідного отвору якого утворюють бульбашки, що виходять у розчин, визначення надлишкових максимальних тисків при утворенні бульбашок на основі вимірюваних тисків у камері, вимірювання часу між двома послідовними утвореннями бульбашок,

розрахунок згідно відомих залежностей поверхневого натягу розчину для вимірюного часу між утворенням бульбашок на основі вимірюваних значень надлишкового стабілізованого тиску газу і тисків у камері, визначених надлишкових максимальних тисків в бульбашках, заданої глибини занурення капіляру у розчин, відомих радіуса вихідного отвору капіляру та різниці густин розчину і газу, який відрізняється тим, що до камери додатково під'єднують регульований ламінарний дросель, через який газ частково стравлюють в атмосферу, шляхом зміни пневматичного опору регульованого дроселя в камері створюють різні значення надлишкових тисків від найбільшого, при якому утворюють не менше, ніж 10 бульбашок з найменшим заданим інтервалом часу між ними, до найменшого, при якому утворюється така ж кількість бульбашок з найбільшим заданим інтервалом часу між ними, розраховують середнє значення інтервалу між утвореними бульбашками при кожному із надлишкових тисків у камері, яке вважають часом існування межі розділу газ-розчин поверхнево-активної речовини для розрахованого значення поверхневого натягу для такого інтервалу часу.

Винахід відноситься до вимірювальної техніки в галузі фізичної і колоїдної хімії розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР), а саме до сфери дослідження часової залежності поверхневого натягу розчинів ПАР на межі контакту із газом (повітрям) шляхом вимірювання максимального тиску у бульбашці при її утворенні із каліброваного отвору капіляра, що вертикально занурений у досліджуваній розчин.

Відомий спосіб дослідження динамічного поверхневого натягу (ДПН) розчинів ПАР, де використовують спеціальний маностат певного об'єму, в якому попередньо створюють певний тиск газу, значення якого постійно вимірюють (К. J. Mysels. Improvements in the maximum bubble pressure method of measuring surface tension // Langmuir, 1986, pp. 428-432). Вказаний маностат пневматично з'єднаний із вимірювальним капіляром, що опущений у досліджуваній розчин ПАР на задану

глибину. В результаті на поверхню газового меніска, який утворюється на нижньому торці капіляра у розчині, адсорбують ПАР, що веде до зменшення поверхневого натягу на поверхні меніска, внаслідок чого настає момент, коли тиск в меніску стає достатнім для утворення бульбашки, яка відривається від торця капіляра і спливає на поверхню досліджуваної рідини, а на торці капіляра утворюється новий меніск, на поверхню якого знову адсорбують ПАР, що веде до утворення наступної бульбашки і т.д. В результаті утворення бульбашок тиск у маностаті незначно зменшується, що веде до збільшення інтервалу часу між двома послідовними утвореннями бульбашок, тобто при одному інтервалі часу утворюється тільки одна бульбашка, для якої характерним є тільки певний тиск у меніску, вимірювання значення якого і використовують для розрахунку поверхневого натягу (ПН) на межі розділу розчин ПАР - газ для інтервалу часу

(13) C2

(11) 92867

(19) UA

між моментами утворення попередньої і наступної бульбашок.

Недоліком такого способу є утворення тільки одної бульбашки з певним інтервалом часу від попередньої утвореної бульбашки. На утворення бульбашки із вихідного отвору капіляра мають вплив ряд випадкових факторів, серед яких є такі: різні конвекційні процеси у досліджуваному розчині ПАР, випадкові зміни у навколишньому тиску у приміщенні, де проводять дослідження (внаслідок відкриття дверей, вікон тощо), а також випадкові вібрації, що безпосередньо виникають як при роботі окремих вузлів приладу (мікропроцесора, клапанів), так і навколишнього обладнання. Вказане приводить до виникнення додаткових похибок у результатах вимірювання ДПН, особливо при інтервалах між бульбашками $t > 10$ с. Крім цього, інтервали часу між бульбашками і їх кількість при $t > 10$ с є практично нерегульованими і залежать від об'єму маностата, початкового тиску газу в ньому, радіусу вихідного отвору капіляра, поверхневого натягу розчину ПАР тощо, що веде до суттєвого збільшення наступного t (на декілька і більше секунд).

Найбільш близьким до запропонованого способу є відомий спосіб дослідження ДПН розчинів ПАР, в якому при малих інтервалах часу між бульбашками ($t < 0,5$ с) тиск в пневматичній газовій системі приладу підтримують стабільним за допомогою системи регулювання роботи компресора. При $t > 0,5$ с цей блок із компресором відключається від пневматичної системи приладу, до неї підключається Пелт'єр-генератор, який внаслідок нагрівання Пелт'єр-елементів сприяє утворенню газових бульбашок із капіляра для діапазону $0,5 < t < 100$ с з інтервалом часу між ними до однієї секунди для вказаного діапазону значень t (V.B. Fainerman, R. Miller. Maximum bubble pressure tensiometry - an analysis of experimental constraints // *Advances in Colloid and Interface Science*, Volumes 108-109, 2004, pp. 287-301).

Цей спосіб дозволяє визначити значення ДПН розчину ПАР з наростанням інтервалу часу між бульбашками до 1с в інтервалі $0,5 < t < 100$ с, що є його перевагою над попереднім способом. Однак використання при цьому Пелт'єр-генератора вимагає суттєвого ускладнення приладу, додаткових витрат енергії для роботи нагрівних Пелт'єр-елементів, викликає вплив температури на виміряне значення ДПН розчину ПАР, а також веде до утворення тільки однієї бульбашки із однаковим інтервалом часу від моменту утворення попередньої бульбашки і не більше, ніж 100 бульбашок із об'єму системи 3см^3 протягом 30 хвилин.

В основу винаходу покладено задачу підвищення точності вимірювання ДПН розчинів ПАР шляхом виключення змін тиску в пневматичній системі приладу внаслідок утворення бульбашок із вимірювального капіляра, а також внаслідок одержання можливості визначення ДПН розчинів ПАР для менших різних інтервалів часу між бульбашками в кожній із серій, наприклад, 1с при значеннях тривалості цих інтервалів понад 10с.

Задача вирішується завдяки тому, що у пневматичній системі приладу задають і вимірюють

найбільш можливий стабільний тиск, при цьому тиску із вимірювального капіляра утворюють задану кількість бульбашок, знаходять середнє значення інтервалу часу між цими бульбашками, потім зменшують тиск в системі приладу і підтримують його стабільним протягом утворення наступної серії бульбашок із більшими інтервалами часу між ними з вимірюванням тиску в системі і розрахунком більшого середнього значення інтервалу часу між бульбашками, аналогічним чином зменшують і знову стабілізують і вимірюють тиск в системі приладу для інших, аж до найменш можливих значень тиску, для кожного із яких утворюють задану кількість бульбашок з більшими інтервалами часу між ними і розраховують середнє значення цих інтервалів часу.

Використання запропонованого способу дозволить підвищити точність вимірювання ДПН розчинів ПАР завдяки стабілізації значень тисків у пневматичній системі приладу на всьому діапазоні можливих його значень, утворенню заданої кількості бульбашок (наприклад, 10-ти бульбашок) при кожному значенні стабільного тиску в пневматичній системі приладу, знаходженні середнього арифметичного значення інтервалу часу між бульбашками при кожному стабільному тиску, а також можливості регулювання в заданому діапазоні значення приросту інтервалу часу між бульбашками шляхом відповідного зменшення значень наступних стабільних тисків у пневматичній системі приладу.

Сутність запропонованого способу пояснюється малюнком на фіг. 1, де 1 - джерело газу, 2 - стабілізатор тиску газу, 3 - пневматична система приладу, 4 - персональний комп'ютер (ПК) 5 - давач значень стабільного, надлишкового тиску газу в системі приладу, 6 - регістратор утворення бульбашки, 7 - посудина із досліджуванним розчином ПАР, 8 - джерело світла, 9 - давач регістратора утворення бульбашки, R1 - постійний ламінарний пневматичний дросель, R2 - вимірювальний калібрований капіляр, R3 - змінний пневматичний ламінарний дросель.

Вимірювальний капіляр R2 опускають строго вертикально у досліджуваній розчин ПАР 7 на задану глибину H і вмикають джерело газу 1 (мікрокомпресор у випадку повітря). В стабілізаторі тиску газу 2 здійснюється стабілізація тиску газу $P_{\text{стаб}}$. наприклад, 1500Па з похибкою ± 5 Па, а також фільтрація коливань його значень на виході.

Конструкція стабілізатора тиску 2 приведена на фіг. 2 і включає металічний конусний поплавком 1 із контрольним важком 2, зміною маси якого разом із масою корпусу задають необхідне значення тиску $P_{\text{стаб}}$, кришку 3 із каліброваним конусним отвором в його центрі, гумову прокладку для герметизації 4, корпус 5, вхідний та вихідний штуцери 6 і 7 відповідно. За допомогою постійного дроселя R1 і змінного ламінарного дроселя R3 задають найбільший із можливих стабільних значень тиску газу P_c у пневматичній системі 3, наприклад $P_c = 1480$ Па з похибкою ± 5 Па. Цей тиск буде стабільним протягом утворення заданої кількості бульбашок, наприклад, 10.

Конструкція змінного ламінарного дроселя R3

приведена на фіг. 3 і включає шток 1 із напівсферичною канавкою 2 на його поверхні, циліндр 3, метричний гвинт 4 і відповідну метричну гайку 5, пружину 6, ручку 7. За допомогою ручки 7 здійснюють переміщення штока 1 і встановлюють ефективну довжину канавки в циліндрі 3, а також вхідний і вихідний штуцери 8 і 9 відповідно.

Тиск P_c в пневматичній системі 3 вимірюють за допомогою давача тиску 5 (фіг. 1). Вихідний електричний сигнал з давача 5 поступає на вхід ПК 4, в якому встановлена спеціальна плата зв'язку із давачем тиску і регістратором утворення бульбашки 6. Давач 9 регістратора 6 при утворенні кожної окремої бульбашки сприймає імпульс світла від джерела світла 8 і подає електричний сигнал на спеціальну плату ПК.

Із нижнього отвору капіляра R2 будуть утворюватися бульбашки з найменш можливим інтервалом часу t_{1i} між ними, де $i=1-m$. Зміна тиску P_{c1} в системі 3 в процесі утворення, наприклад, 10-ти бульбашок ($m=10$) буде відбуватися згідно залежності, приведеної на фіг. 4. Причому після утворення кожної із бульбашок тиск P_{c1} знову стабілізується на попередньому значенні.

При утворенні кожної із бульбашок в приладі будуть мати місце два імпульси: від давача тиску 5 і від регістратора 6. В ПК буде здійснюватись розрахунок середнього значення інтервалу часу t_1 між послідовними утвореннями, наприклад, 10-ти бульбашок при тиску P_{c1} в системі 3 наступним чином:

$$t_1 = \frac{1}{m} \sum t_{1i} \quad (1)$$

де t_{1i} - інтервали часу для всіх m бульбашок, що можуть бути визначені або на базі імпульсів давача тиску 5, або регістратора 6 в залежності від більшої їх чутливості до утворення кожної із бульбашок на всьому діапазоні можливих значень ДПН розчину ПАР і інтервалів часу t .

Після утворення заданої кількості бульбашок, наприклад, 10, при тиску P_{c1} в системі 3 зменшують стабільний тиск до значення P_{c2} , наприклад, до 1460 Па з похибкою ± 5 Па шляхом зменшення пневматичного опору R3 і знову реєструють утворення 10-ти бульбашок із капіляру R2 в розчин ПАР, інтервали між ними і розраховують згідно (1) середнє значення інтервалу часу

Аналогічним чином розраховують середні значення t_j для стабільних тисків P_{cj} аж до найменш можливих його значень. Значення поверхневого натягу σ_j для кожного із середніх інтервалів часу t_j розраховують наступним чином (Кісіль І.С. Визначення поверхневого натягу рідин на основі вимірювання максимального тиску в газовому меніску // Методи та прилади контролю якості, №1, 1997. - С.50-55):

$$\sigma_j = P_j \cdot r \cdot \sum_{k=0}^1 C_k \cdot (\Delta\rho \cdot q \cdot r / P_j)^k \quad (2)$$

де $j = 1-n$, n - кількість стабільних значень тиску в пневматичній системі приладу 3; r - радіус

вихідного отвору вимірювального капіляра R2; $l = 6$ - порядок поліноміальної залежності (2); $\Delta\rho$ - різниця густин досліджуваного розчину ПАР і газу в системі приладу 3; g - прискорення вільного падіння; $P_j = (P_{cj} - \Delta\rho \cdot q \cdot H = P_{R2j})$ - максимальний тиск у бульбашках при тиску P_{cj} в системі приладу 3; H - глибина занурення капіляра R2 у розчин ПАР; C_k - постійні коефіцієнти ($C_0=0,5$; $C_1=-0,3268$; $C_2=-0,2688$; $C_3=1,67793$; $C_4=-7,5708$; $C_5=13,8172$; $C_6=-8,3464$; $R_{R2j} = 8 \cdot Q_j \cdot l \cdot \eta / (\pi \cdot r^4)$ - перепад тиску на капілярі R2 довжиною l ($l \leq 10$ мм) при проходженні через нього газу з кінематичною в'язкістю η , витратою Q_j і ламінарним режимом руху газу в момент, що передує максимальному тиску в газовому меніску (в момент, який передує різкому падінню тиску в системі 3 (фіг. 4) при утворенні газових бульбашок); $\pi = 3,1416$ - константа.

Витрату газу Q_j визначають так:

$$Q_j = Q_{R1j} - Q_{R3j} \quad (3)$$

де $Q_{R1j} = (P_{\text{стаб}} - P_{cj}) / (8 \cdot l_{R1} \cdot \eta / (\pi \cdot r_{R1}^4))$ - витрата газу в капілярі R1 при ламінарному режимі руху газу і тиску P_{cj} в системі приладу 3; l_{R1} і r_{R1} - відповідно довжина і внутрішній радіус капіляра R1; $P_{\text{стаб}}$ - тиск на виході стабілізатора 2 (фіг. 1);

$Q_{R3j} = P_{cj} / (16 \cdot l_{R3} \cdot \eta / (\pi \cdot r_{R3}^4))$ - витрата газу у змінному ламінарному дроселі R3 при тиску P_{cj} ; l_{R3} і r_{R3} - відповідно ефективна довжина напівсферичної канавки 2 дроселя R3, яку визначають по положенню його ручки 7 і радіус цієї канавки відповідно (фіг. 3).

Всі необхідні розрахунки значень t_j згідно (1), значень σ_j згідно (2), значень Q_j, Q_{R1j}, Q_{R2j} , згідно (3) здійснює ПК 4 (фіг. 1) за допомогою відповідного програмного забезпечення і ці результати представляються оператору разом із значеннями вимірюваних тисків P_{cj} .

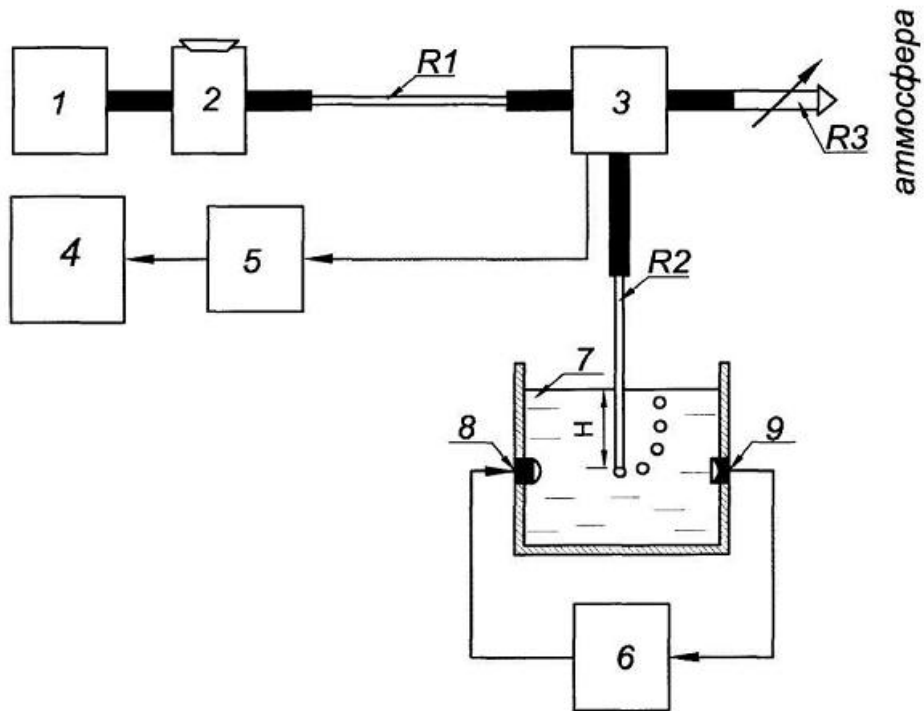
На основі отриманої інформації про t_j і P_{cj} оператор регулюванням змінного ламінарного дроселя R3 (фіг. 1) зменшує тиск з P_{cj} до величини P_{cj+1} так, щоб середня різниця інтервалів часу $(t_{j+1} - t_j)$ відповідала заданому значенню часу, наприклад, 1с.

Після досягнення заданих значень t_j ПК 4 (фіг. 1) представляє кінцеву інформацію про залежність $\sigma_j = f(t_j)$ для конкретного розчину ПАР в зручній формі (у вигляді табличних чи графічних залежностей).

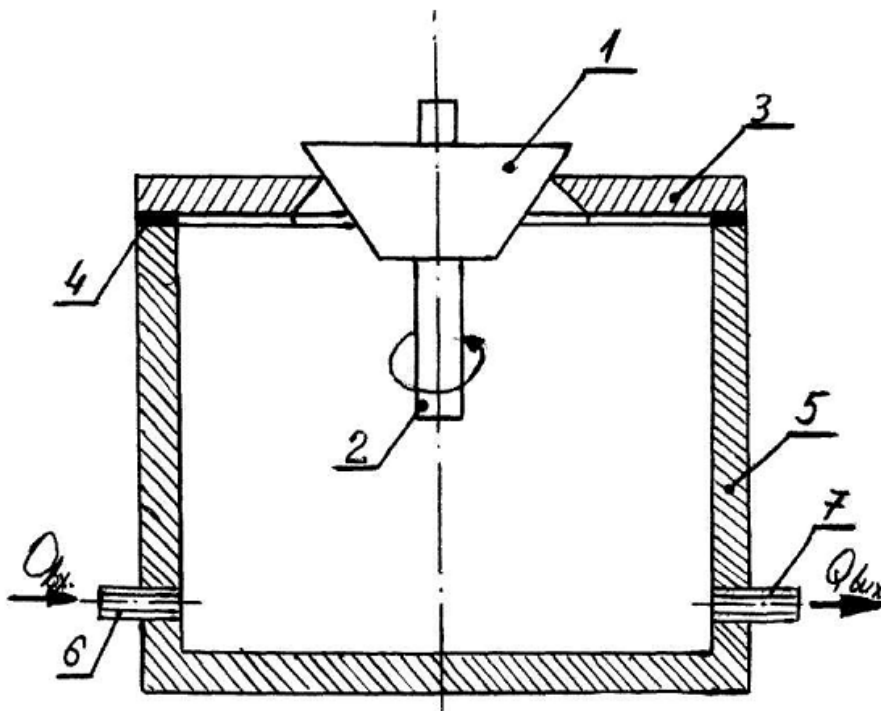
Таким чином, застосування запропонованого способу дозволить підвищити точність вимірювання динамічного поверхневого натягу розчинів ПАР в результаті стабілізації тиску у пневматичній системі приладу при утворенні заданої кількості бульбашок із вихідного отвору вимірювального капіляра

ра, в результаті можливості стабілізації вказаного тиску в широкому діапазоні його значень при утворенні наступних серій заданої кількості бульбашок, а також можливості збільшення інтервалів часу

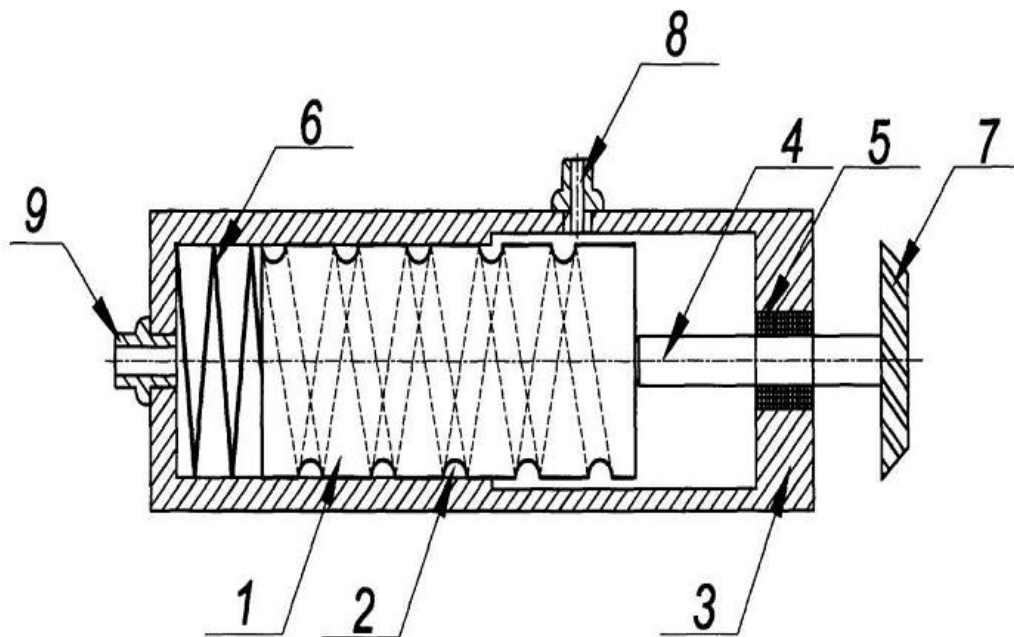
між бульбашками наступних серій на задану величину, наприклад, 1с, при інтервалах між бульбашками $t > 10$ с.



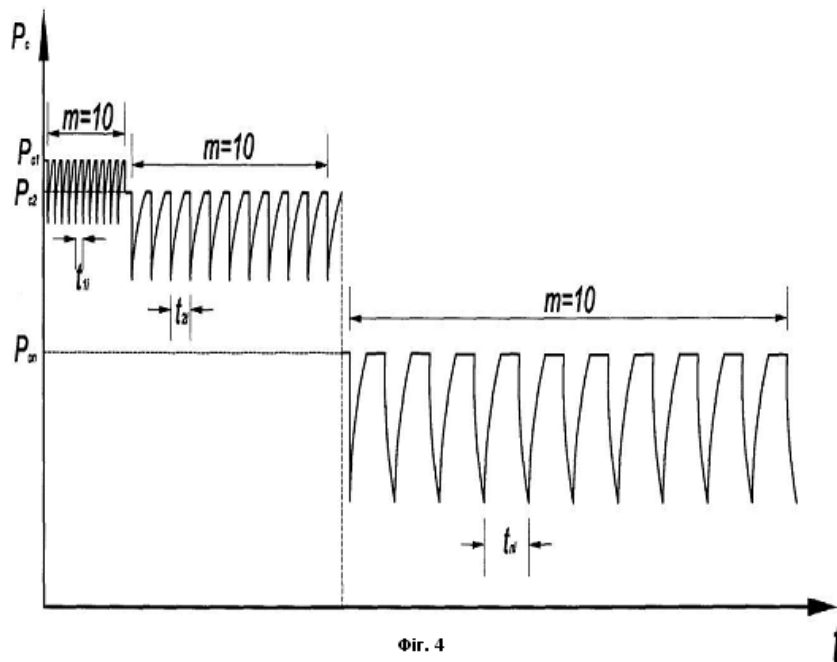
Фиг. 1



Фиг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4