

Інститут біологічної хімії
Національної академії наук України

На правах рукопису

МАКАРОВ Віктор Георгійович

БУДОВА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІСЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ
СПЛУК ТА ЇХ АДСОРБЦІЙНИХ ШАРІВ НА КАОЛІНІТІ

02.С0.11 - колоїдна та мембранна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1995

AB 31.920

Робота виконана в Інституті біоколоїдної хімії Національної академії наук України.

Навкові керівники: - академік НАН України, доктор хімічних наук, професор Ф.Д.Овчаренко
- доктор фізико-математичних наук В.С.Сперкач

Свіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук В.Н.Шилов
- доктор хімічних наук А.К.Дорош

Провідна організація - Інститут колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України

Захист дисертації відбудеться "28" ЛЮТОГО 1995 року на засіданні спеціалізованої ради, шифр Д 02.41.01, при Інституті біоколоїдної хімії Національної академії наук України (254080, Київ-80, вул.Фрунає, 85).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту біоколоїдної хімії НАН України.

Автореферат розіслано "31" СІЧНЯ 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради, кандидат технічних наук

В.А.Прокопенко
В.А.Прокопенко

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00777346 (Y)

В. Стефаніка
України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Властивості рідких розчинів та процеси, що відбуваються у них, в значній мірі залежать від структурних характеристик системи, пов'язаних з наявністю ближньої впорядкованості. Молекули (іони) розчиненої речовини прагнуть орієнтувати навкруг себе полярні молекули розчинника, руйнуючи при цьому існуючу структуру рідини, крім того, електричне поле іонів чинить вплив на параметри оточуючих молекул розчинника, зокрема їх об'єм та стисливість.

При наявності у системі межі розділу фаз розбіжності у інтенсивності взаємодій молекул розчиненої речовини і розчинника з поверхнею розділу приводять до змін концентрації розчиненої речовини в об'ємі розчину та в приповерхневому шарі, тобто до адсорбції. Результат адсорбції та її кінетичні характеристики залежать від енергії взаємодії молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника.

Дослідження структурно-динамічних властивостей рідких систем дозволяють визначити молекулярні механізми хімічних реакцій і різних видів взаємодій, пов'язаних із слабкими нековалентними міжмолекулярними силами, виявити їх взаємозв'язок з топологічними властивостями молекул, що взаємодіють, та вивчити динаміку деяких фізико-хімічних явищ, як то:

- взаємодія молекул розчиненої речовини з розчинником, процеси іонізації;
- конформаційні переходи розчинених молекул;
- елементарні стадії хімічних реакцій;
- процеси асоціації (утворення димерів, олігомерів, агрегатів, мезоморфних фаз);
- утворення гетеромолекулярних суперструктур.

Теорія швидких і надшвидких реакцій в рідинах дозволяє ідентифікувати механізми процесів, що лежать у основі більш повільних хімічних реакцій. Розгляд механізмів реакцій утворення активних комплексів та процесів, що призводять до їх розпаду на продукти реакції, разом з урахуванням реальної структури та динаміки рідких фаз, відкриває загальні шляхи до вирішення питання про взаємозв'язок швидких і повільних реакцій та впливу середовища на хімічні реакції.

Мета роботи полягає у проведенні комплексних досліджень будови водних розчинів бісчетвертинних амонієвих сполук

(БАС), які є катіонактивними поверхнево-активними речовинами (КПАР) і механізмів швидких процесів, що відбуваються у них, та якісна оцінка впливу їх структурно-динамічних характеристик на адсорбційну активність ПАР.

Для реалізації зазначеної мети були поставлені та вирішені такі задачі:

- проведення експериментальних досліджень температурних та частотних залежностей в'язкості, густини, швидкості поширення і поглинання звуку у розчинах БАС;

- визначення областей акустичної релаксації та розрахунок параметрів релаксацийних процесів і структурно-динамічних характеристик розчинів БАС;

- визначення можливих механізмів акустичної релаксації в розчинах ПАР;

- дослідження адсорбції КПАР на каолініті та оцінка впливу структурно-динамічних характеристик розчинів на адсорбційну активність КПАР.

Наукова новизна

1. Проведено комплексні дослідження структурно-динамічних і акустичних властивостей водних розчинів гомологічного ряду БАС в широкому інтервалі варіюємих параметрів;

2. Розраховано параметри акустичних релаксацийних процесів та визначені найбільш вірогідні механізми міжмолекулярних взаємодій в розчинах КПАР; розраховано термодинамічні параметри реакцій розриву міжмолекулярних зв'язків та їх трансмісійні коефіцієнти;

3. Виявлено наявність кінетичного компенсаційного ефекту для релаксацийних процесів у гомологічному ряді БАС, що свідчить про ідентичність структури активних комплексів у досліджених системах;

4. Проведені дослідження адсорбції БАС на зразках каолініту Глухівецького родовища з різним станом поверхні в широкому діапазоні концентрацій та вивчені склад і будова адсорбційних шарів на поверхні мінералу;

5. Виявлено якісні взаємозв'язки між акустичними параметрами та колоїдно-хімічними властивостями розчинів БАС.

Практична значимість роботи

Актуальність і значущість даної роботи визначаються наперед широтою галузей практичного використання розчинів КПАР. Поверхня розділу міцела-розчин має електричну асиметрію

та мікрооточення, типові для багатьох дисперсних систем, а термодинамічна стійкість, відносна простота будови міцел і спільність властивостей багатьох міцелярних систем дозволяють використовувати їх як модельні системи. Широко використовується властивість міцел солюбілізувати різні речовини, значно впливаючи на їх фізичні та хімічні властивості, наприклад, у міцелярному каталізі.

Результати даної роботи можуть бути використані при вивченні різних проблем органічної хімії і біохімії, що пов'язані з науковими дослідженнями і використанням коношарів, колоїдних систем у цілому, білків, ферментів і мембран, рівноваги міцела-мономер при моделюванні гідрофобних взаємодій, а також при моделюванні електростатичних взаємодій у дисперсіях сферичних колоїдних часток.

Комплексні дослідження колоїдно-хімічних і структурно-динамічних властивостей розчинів гомологічного ряду ВАС є суттєвим внеском у розвиток фізико-хімічних уявлень про механізми швидких процесів, що відбуваються у таких системах на молекулярному рівні.

Експериментальні дані по густині, коефіцієнту зсувної в'язкості, швидкості поширення і коефіцієнту поглинання звуку в досліджених рідких системах можуть бути рекомендовані державній службі довідкових даних.

Основні положення, які виносяться на захист:

- експериментальні результати визначення температурних, концентраційних і частотних залежностей в'язкості, густини, швидкості поширення і поглинання звуку у водних розчинах ВАС;

- методика і результати аналізу акустичних спектрів розчинів КПАР з використанням методів нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики;

- вірогідні молекулярні механізми, відповідальні за акустичні релаксаційні процеси, що спостерігаються;

- використання моделі, яка базується на уявленнях про активний комплекс, для опису швидких процесів у водних міцелярних розчинах КПАР;

- експериментально визначені закономірності адсорбції ВАС з різною довжиною алкільних радикалів на каоліниті.

Апробація роботи

Основні результати дисертаційної роботи були представлені та обговорювались на: II міській конференції молодих вче-

них та спеціалістів з проблем нафтопереробки та нафтохімії (Київ, 1984); 5th Conference on Colloid Chemistry (Balatonfured, 1988, Hungary); 7th International Symposium on Surfactants in Solution (Ottawa, 1988, Canada); XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale (Sofia, 1989, Bulgaria); 7th International Conference "Surface and Colloid Science" (Compiègne, 1991, France); Ultrasonics International '93 (Vienna, 1993, Austria); I Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993); звітних наукових конференціях ІЕКХ (1985-1993 р.р.)

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано вісімнадцять робіт.

Об'єм і структура роботи

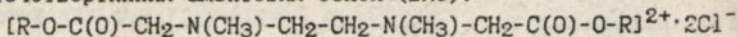
Дисертаційна робота викладена на 154 сторінках машинописного тексту, містить 17 рисунків, 20 таблиць, 181 найменування цитованої літератури та 17 таблиць додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі викладені загальна характеристика роботи та сучасний стан проблеми, обґрунтована її актуальність, поставлені мета та задачі дослідження.

В першому розділі викладено сучасні уявлення про будову і фізико-хімічні властивості каолініту. Описано різні теоретичні підходи до досліджень структури рідин і розглянуто моделі, які використовуються для опису властивостей води і водних розчинів; розглянуто деякі аспекти релаксаційно-спектроскопічних методів вивчення кінетичної поведінки розчинів. Проведено критичний аналіз робіт по вивченню колоїдного стану КПАР у розчинах, процесів і кінетики міцелоутворення. Зроблено висновок про відсутність єдиної точки зору на процеси агрегації і міцелоутворення у водних розчинах КПАР та недосконалість існуючих механізмів швидких процесів у рідких середовищах.

У другому розділі приведені характеристики об'єктів, методик та методів дослідження. Вибір об'єктів здійснено з урахуванням аналізу наявних у літературі даних і пошукових експериментів, а також у відповідності до поставлених задач. В якості КПАР було використано гомологічний ряд сполук класу бісчетвертинних амонієвих солей (БАС):



з довжиною алкільних радикалів R від 7 до 15 атомів вуглецю, які за своїми колоїдно-хімічними властивостями є типовими катіонактивними ПАР.

Проведені раніше колоїдно-хімічні дослідження таких сполук чи сполук близької хімічної будови у більшості випадків являли собою цільове визначення окремих характеристик, до того ж для досліджень часто використовувалися окремі сполуки, які належали до різних гомологічних рядів, що значно ускладнює аналіз і узагальнення даних.

Для проведення адсорбційних досліджень було використано зразки добре вивченого природного каолініту (Глухівецьке родовище, Вінницька обл.), які мали різну передісторію:

- 1) каолініт природний - відмулений з породи безелектролітним способом;
- 2) катіонзаміщені форми природного каолініту;
- 3) промислово виготовлений каолін сухого збагачення (марка "Екстра");
- 4) промислово виготовлений каолін мокрого збагачення (марка КМ-77).

Описано методики проведення фізико-хімічних досліджень обраних об'єктів, такі як вимірювання густини (ρ) і зсувної в'язкості ($\eta_{\text{з}}$) розчинів, адсорбційні, ІЧ-спектроскопічні, термогравіметричні та ін. Описано експериментальне обладнання та методики проведення досліджень акустичних властивостей розчинів - визначення швидкості поширення звуку (c) і величини амплітудного коефіцієнту поглинання звуку (α), а також визначено погрішність вимірювань акустичних параметрів розчинів КІАР. Складено програму комп'ютерного розрахунку коефіцієнтів трипараметричного рівняння, що описує ізольований релаксацийний процес. Відносні погрішності вимірювань становили: густини - 0,05 %, зсувної в'язкості - до 2 %, швидкості звуку - 0,1 %, коефіцієнту поглинання звуку - до 2-5 %.

У третьому розділі наведено результати досліджень структурно-динамічних і акустичних властивостей водних розчинів БАС та описано найбільш вірогідні молекулярні механізми акустичної релаксації і в'язкої течії таких систем.

Густина водних розчинів БАС монотонно зростає із збільшенням концентрації амфоліту і зменшується з ростом температури. Величина густини за рівних інших умов практично не залежить від довжини алкільного радикала, а загальний вигляд її

температурних залежностей є аналогічним такої же залежності для чистої води.

Дослідження в'язкості розчинів БАС показали, що для розчинів з малою концентрацією залежності відносної в'язкості (η_{rel}) від концентрації (ϕ) близькі до теоретичної кривої, розрахованої за рівнянням Гута-Сімба:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \phi + 14,1 \phi^2 \quad (1)$$

На Рис.1 приведено залежності в'язкості розчинів БАС-10 при різних температурах, у порівнянні з кривою, розрахованою за рівнянням (1).

Характер наведених залежностей означає, що розміри кінетичних одиниць у розбавлених розчинах майже постійні і не залежать від температури. При збільшенні концентрації БАС нахил кривих різко зростає, тобто змінюється механізм процесу та зростає його енергія активації. Така поведінка може бути пов'язана лише зі зміною будови міцел та характеру їх взаємодії, а найбільш вірогідним механізмом змінення в'язкості є формування стержнеподібних міцел, довжина яких визначається концентрацією та температурою розчину.

Ентальпія активації в'язкої течії може бути визначена як тангенс кута нахилу температурної залежності в'язкості. Після

цього при певних допущеннях можна розрахувати емпіричні величини вільної ентальпії і ентропії активації за рівнянням:

$$\eta_s = \alpha^{-1} \frac{h N_A}{V_M} \exp \left(\frac{\Delta G_v^*}{R T} \right) \quad (2)$$

де α - трансмісійний коефіцієнт, h - константа Планка, N_A - число Авогадро, V_M - мольний об'єм розчину, ΔG_v^* - вільна ентальпія активації в'язкої течії. Практичне використання такого підходу обмежується областю розбавлених розчинів, для яких

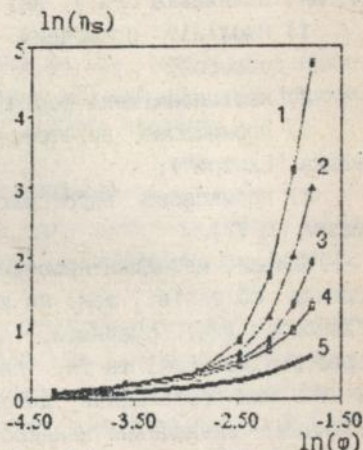


Рис.1 Концентраційна залежність питомої в'язкості розчинів БАС-10 при різних температурах: 1 - 283 К; 2 - 293; 3 - 313; 4 - 353; 5 - крива, розрахована за рівнянням (1)

температурна залежність в'язкості в достатньою точністю описується експоненційним законом.

Температурна і концентраційна залежності швидкості поширення звуку у розчинах більш складні і мають екстремальний характер. Це характерно для води і водних розчинів і пояснюється зараз на основі двоструктурної моделі, що розглядає будову води як врівноважену між низькотемпературною льодоподібною і високотемпературною щільноупакованою структурами.

Поглинання енергії звукової хвилі у ізотропному рідкому середовищі обумовлене у загальному випадку зсувними і об'ємними деформаціями елементів об'єму рідини та процесами теплопередачі. Практично для багатоатомних рідин поглинання звуку внаслідок теплопровідності невелике, і ним можна знехтувати.

Виміри поглинання звуку показали, що звичайно у розчинах БАС спостерігалась частотна залежність поглинання, що описується рівнянням для ізольованого релаксаційного процесу:

$$\alpha \cdot f^{-2} = \frac{A}{1 + (f/f_r)^2} + B \quad (3)$$

де A і B - константи, які характеризують інтенсивності процесу, що спостерігається, та усіх високочастотних процесів, відповідно, f_r - час релаксації.

Для визначення виду релаксаційних процесів у розчинах БАС було проведено розрахунок параметрів, які входять до рівняння (3), і деяких інших структурно-динамічних і акустичних характеристик, таких як класичне (таке, що обумовлене зсувною в'язкістю) поглинання звуку ($\alpha_{кл} \cdot f^{-2}$), відношення коефіцієнтів об'ємної і зсувної в'язкостей (η_v/η_s), релаксаційна сила процесу (b) та ін. У тих випадках, коли отримані результати свідчили про наявність релаксаційного процесу в області більш високих частот (понад 3 ГГц), розраховували час релаксації такого процесу для ізобарно-ізоентропійних умов:

$$\tau_{PS} = \frac{1}{2 \pi^2} \frac{\alpha}{f^2} \frac{v_0^2}{v} \quad (4)$$

де v_0 і v - швидкості поширення звуку у верхньої межі частот та на частоті вимірювання, відповідно. Контрольні виміри і розрахунки засвідчили, що дисперсія швидкості звуку у розчинах БАС не перевищує 0,1%, отже з достатньою точністю $v_0 = v$.

Більш детальні дослідження розчинів БАС-10 (Таблиця 1)

Таблиця 1.

Структурно-динамічні та акустичні параметри води та розчинів
БАС-10

Г	с	ρ	η _s	A		α _{кл} f ⁻²	η _v /η _s	β _s	f _r	τ _{PS}
				10 ¹⁵	с ² /м					
К	м/с	кг/м ³	сП				10 ¹⁰ Па ⁻¹	МГц	10 ¹² с	
Вода										
283	1447	999,6	1,30	34		11,3	2,7	-	-	2,5
293	1483	998,1	1,02	25		8,2	2,7	-	-	1,9
303	1508	995,6	0,82	20		6,3	2,9	-	-	1,5
313	1529	992,2	0,68	16		5,0	2,9	-	-	1,2
323	1543	988,1	0,58	13		4,2	2,8	-	-	1,0
343	1556	977,9	0,45	10		3,2	2,8	-	-	0,8
БАС-10, 0,050 М										
283	1450	1001,2	1,60	42		13,8	2,7	4,74	-	3,1
293	1486	999,8	1,23	32		9,9	2,8	4,52	-	2,1
303	1509	997,2	1,00	24		7,7	2,9	4,41	-	1,9
313	1532	993,7	0,82	19		6,0	2,9	4,29	-	1,5
323	1544	989,3	0,69	15,5		5,0	2,8	4,24	-	1,2
343	1554	978,5	0,53	11,5		3,8	2,7	4,24	-	0,9
БАС-10, 0,100 М										
278	1439	1003,2	2,32	91	43	20,4	1,5	4,81	17,1	3,1
283	1453	1002,4	1,93	53	39	16,8	1,7	4,72	23,3	2,9
293	1490	1000,9	1,50	12	33	11,8	2,4	4,50	44,6	2,5
303	1509	998,3	1,20	32		9,0	2,4	4,40	-	2,4
313	1527	994,7	0,99	25		7,1	3,4	4,31	-	1,9
323	1539	990,3	0,83	21		5,8	3,5	4,26	-	1,6
343	1550	979,5	0,62	17		4,2	4,1	4,24	-	1,3
БАС-10, 0,200 М										
283	1467	1005,4	7,56	214	55	62,6	-	4,62	7,1	-
293	1493	1003,8	4,19	87	39	33,0	0,2	4,47	13,8	-
303	1514	1001,1	2,60	50	29	19,7	0,7	4,36	13,3	6,0
313	1527	997,4	1,78	34	24	13,2	1,2	4,30	15,4	4,5
323	1537	992,7	1,33	20	20	9,7	1,6	4,26	16,7	3,4
343	1541	981,3	0,89	30		6,5	5,2	4,29	-	2,3
БАС-10, 0,250 М										
283	1475	1005,8	33,0	-	-	269	-	4,56	-	-
293	1495	1005,0	12,97	317	43	102	-	4,45	5,2	-
303	1515	1002,2	6,15	130	38	46,4	-	4,35	7,2	-
313	1527	998,3	3,42	48	32	25,3	0,5	4,30	10,7	6,4
323	1535	993,7	2,17	35	29	15,9	1,2	4,27	11,7	5,1
343	1538	982,5	1,21	-	-	8,9	1,6	4,30	-	-
БАС-10, 0,300 М										
293	1504	1006,2	44	668	66	338	-	4,34	5,1	-
303	1516	1002,8	15,97	306	43	120	-	4,29	6,2	-
313	1527	998,7	7,35	119	36	54,4	-	4,28	7,6	-
323	1533	993,9	4,00	67	31	29,4	-	4,29	8,2	-
333	1535	988,7	2,57	28	26	18,9	0,2	4,32	12,6	4,4
343	1534	983,1	1,84	-	-	13,6	0,7	4,36	-	-

дозволили визначити деякі загальні закономірності поглинання звуку у розчинах КІАР.

У розбавлених (доміцелярних і міцелярних) розчинах спостерігається лише відносно незначне надмірне поглинання, а загальний хід залежностей акустичних параметрів залишається як у чистої води. У більш концентрованих системах з'являється акустичний релаксаційний процес, причому з ростом температури його інтенсивність різко зменшується. Подальше збільшення концентрації приводить до відхилення частотної залежності поглинання звуку від рівняння (3), і у системі спостерігається неперервний спектр релаксації, який не може бути розділений на ізольовані процеси.

Концентраційна залежність поглинання звуку добре погоджується з даними віскозиметрії про наявність двох механізмів в'язкої течії розчинів. У розбавлених розчинах (ізольовані міцели, що слабо взаємодіють) поглинання звуку відбувається за рахунок процесів взаємодії молекул чи міцел КІАР з водою; при збільшенні концентрації розчину його вклад до загального поглинання різко зменшується. Другий механізм (концентровані системи) може відповідати міагрегатним взаємодіям. При цьому характеристичні часи процесів релаксації зсувної і об'ємної в'язкості у межах погрішності вимірювань не відрізняються, тобто обидва процеси протікають за єдиним фізичним механізмом. Підвищення температури руйнує колоїдні структури у розчині і приводить до зменшення розміру кінетичних одиниць. Концентрація, при якій вклад другого механізму стає домінуючим, зменшується при збільшенні довжини ланцюга понад 10 атомів С, що пов'язано зі зменшенням величини ККМ у гомологічному ряду.

Залежність питомого поглинання звуку від концентрації розчину для БАС з різною довжиною вуглеводневого ланцюга, незважаючи на обмеженість даних про коротколанцюгові аналоги, свідчить про екстремальний характер змін акустичних властивостей розчинів БАС у гомологічному ряду (Рис.2). Мінімальне питоме поглинання має аналог з радикалами $C_{10}H_{21}$. Аналогічні екстремуми для БАС-10 спостерігаються і на концентраційних залежностях частоти релаксації повільного процесу та інших акустичних параметрів.

Для інтерпретації даних акустичних вимірювань була обрана модель, згідно з якою будь-який довільно обраний макроско-

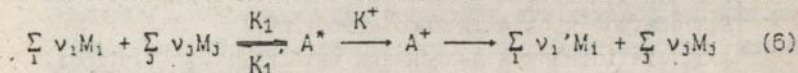
пичний, але достатньо малий об'єм розчину, може розглядатись як динамічна тривимірна колективна система, що складається з елементарних часток (наприклад, молекул або атомів) та зв'язків між ними. Локальні флуктуації енергії у системі приводять до розриву одного або декількох зв'язків, причому за умов термодинамічної рівноваги кількості розірваних та новоутворених зв'язків дорівнюють одна одній.

Цей процес можна розглядати як результат нормальної реакції (лінійної комбінації усіх можливих мономолекулярних природних реакцій), що супроводжується зміною загального числа зв'язків у системі:

$$\sum_i \nu_i M_i \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \sum_i \nu_i' M_i \quad (5)$$

де ліва і права частини рівняння являють собою деякий об'єм розчину до і після проходження звукової хвилі, ν_i і ν_i' - стехіометричні коефіцієнти, k_1 і k_{-1} - константи швидкості прямої і зворотної реакцій.

При розгляді реальних систем необхідно користуватися більш складним описом механізму переходу, що враховує вплив середовища. У загальному випадку реакція, що відбувається під впливом теплового руху молекул, може бути записана у вигляді:



де індекс j відноситься до молекул середовища, A^* - активний комплекс, A^+ - перехідний стан активного комплексу, K^+ - константа швидкості виникнення перехідного стану A^+ , після чого неодмінно відбувається реакція (5), що супроводжується зміною числа зв'язків.

Питоме поглинання, ум.од.

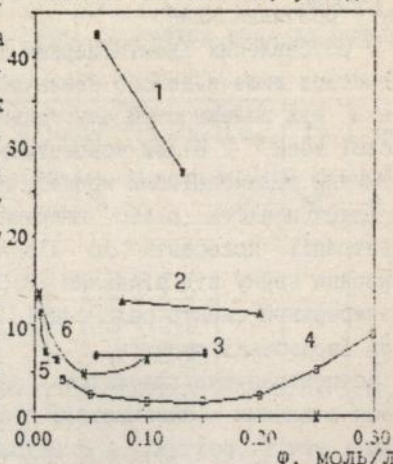


Рис.2. Питоме поглинання звуку (умовні одиниці) в розчинах БАС: 1 - БАС-7; 2 - БАС-8; 3 - БАС-9; 4 - БАС-10; 5 - БАС-12; 6 - БАС-15.

Активний комплекс складається з реакційного центру (ядра) і сольватної оболонки. Молекули середовища утворюють сольватну оболонку активного комплексу і обумовлюють його активацію до перехідного стану A^* . При цьому в активному комплексі відбувається тимчасова стабілізація за рахунок розподілу і накопичення коливальної енергії по всіх зв'язках. При виникненні у ядрі флуктуації енергії ΔE^* , що створює перехідний стан A^* , комплекс розпадається на продукти реакції.

За теорією констант швидкостей у неідеальних системах:

$$\tau_{PI}^{-1} = K_1 = \kappa \frac{4 \pi e^{k_B T}}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7)$$

де k_B - константа Больцмана, e - основа натурального логарифма, T - абсолютна температура, ΔS^* - ентропія активації, ΔH^* - ентальпія активації, κ - трансмісійний коефіцієнт, який дорівнює вірогідності виникнення у активному комплексі A^* перехідного стану A^* .

На базі експериментальних даних ми визначили часи релаксації швидкого процесу при різних температурах, а потім за припущенням $\kappa = 4 \pi e \kappa = 1$ розраховували, використовуючи рівняння (7), ентальпії активації ΔH^* і емпіричні значення вільної ентальпії ΔG_e^* і ентропії активації ΔS_e^* реакції (5). Виявилось, що для швидкого процесу спостерігається кінетичний компенсаційний ефект (Рис.3):

$$\Delta H^* = A + T_K \Delta S_e^* \quad (8)$$

при коефіцієнті кореляції лінійної залежності $r_1 = 0,9982$.

Емпірична ентропія активації ΔS_e^* пов'язана з істинним значенням ентропії співвідношенням:

$$\Delta S_e^* = \Delta S^* + R \ln(4 \pi e \kappa) \quad (9)$$

а трансмісійний коефіцієнт може бути визначений за рівнянням:

$$R \ln(2 e \kappa) = -A / T_K \quad (10)$$

У цьому випадку ізокінетична температура T_K співпадає з коливаю температурою ядра активного комплексу.

Зв'язок між істинними значеннями ентальпії та ентропії активації має вигляд:

$$\Delta H^* = B \Delta S_1^* \quad (11)$$

Використовуючи приведену на Рис.3 залежність, визначили: $A_1 = 15,0$ кДж/моль, $T_{K1} = 270 \pm 10$ K, що дозволяє розрахувати істинну ентропію активації ΔS_1^* реакції (5) та трансмісійний коефіцієнт $\kappa_1 = 3,4 \cdot 10^{-5}$.

Величина V позитивна, тому знаки потенціалів ΔH^* та ΔS^* співпадають. Вільна ентальпія активації реакції (5) в дослідженому інтервалі температур позитивна ($\Delta G^* < 0$). Це означає, що провідна роль у даному процесі належить змінам ентальпії активації.

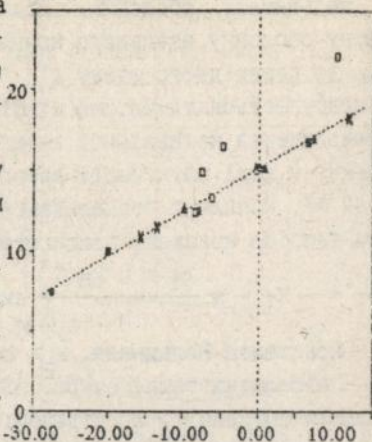
Такий підхід було використано і для аналізу релаксаційного процесу, що спостерігався у водних розчинах БАС, та мав час релаксації порядку 10^{-8} с. При цьому елементарні частками, які складають даний макрооб'єм, виступали не окремі атоми та молекули, а агрегати або асоціати молекул і міцели, що дозволило використати для опису процесу рівняння (5) та (6), не заглиблюючись у деталі їх молекулярного механізму.

Для цього процесу також спостерігається компенсаційний ефект, при коефіцієнті кореляції лінійної залежності $r_2 = 0,9976$. Розрахункові величини параметрів становлять: $A_2 = 41,3$ кДж/моль, $T_{K2} = 360 \pm 10$ К, $\alpha_2 = 2,9 \cdot 10^{-8}$.

У четвертому розділі описано результати досліджень особливостей колоїдно-хімічної та адсорбційної поведінки БАС, а також фізико-хімічних досліджень зразків модифікованого каолініту.

Наявність двох позитивно заряджених атомів азоту, між якими знаходиться діметиленовий радикал, спричиняє виникнення деяких особливостей при взаємодії БАС з іншими сполуками. Так, нормальні та молярні концентрації еталонних розчинів БАС відрізняються від значень, одержаних методом двофазного титрування. Така поведінка потребує введення коефіцієнту ефективності взаємодії (k_{ef}), який характеризував би здатність БАС утворювати стійкі асоціати з іншими сполуками. Експерименти показали наявність ефекту альтерації, тобто немонотон-

ΔH^* , кДж/моль



ΔS^*_e , Дж/(моль К)
Рис.3. Кінетичний компенсаційний ефект для швидкого релаксаційного процесу в розчинах БАС. Умовні позначки як на Рис.2.

ної залежності величини $K_{\text{еф}}$ від довжини алкільних радикалів БАС, що є звичайним явищем для властивостей, пов'язаних з фазовими переходами. (Таблиця 2).

КПАР	$K_{\text{еф}}$	$T_{\text{пл}}$
БАС-7	0,5-0,7	-
БАС-8	1,0-1,3	170-171
БАС-9	0,8-1,1	144-145
БАС-10	1,5-1,8	167
БАС-12	0,4-0,8	160-161
ЦТАВ	1,0-1,1	-

Таблиця 2. Залежність фізико-хімічних властивостей досліджених БАС від довжини алкільних радикалів молекул.

Немонотонна зміна колоїдно-хімічних властивостей у гомологічному ряду БАС корелює з даними акустики (см. Рис.2).

Ізотерми адсорбції БАС на каолініті є типовими для адсорбції з сильною специфічною взаємодією (Рис.4). Форма ізотерм визначається відносною орієнтацією на поверхні адсорбенту молекул розчинника і розчиненої речовини; у даному випадку криві характерні для адсорбції КПАР на мінералі, що має неоднорідну поверхню (ділянки з різними величинами поверхневого заряду).

Для всіх БАС перша ділянка ізотерми відповідає необоротному зв'язуванню всієї кількості КПАР, що знаходилась у розчині, за механізмом іонного обміну (ізотерми Н-типу по класифікації Джайлса). Ді-

лянки першого та другого плато відповідають утворенню адсорбційних шарів з орієнтованими певним чином як відносно поверхні адсорбенту, так і відносно одна одної молекул адсорбату. Подальше зростання величини адсорбції пояснюється формуванням полімолекулярного шару. Найбільша величина адсорбції спостерігалась для БАС-12, яка має найменшу істинну розчинність і найбільшу здатність до міцелоутворення.

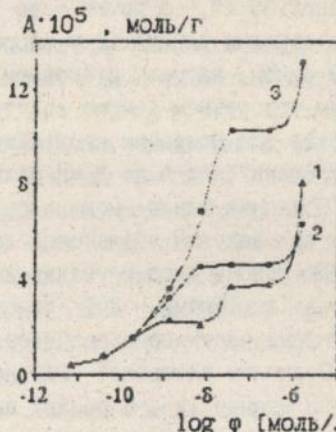


Рис.4. Ізотерми адсорбції БАС-10 на каолініті: 1 - каолініт сухого збагачення, час адсорбції 1 доба; 2 - каолініт природний, час 1 доба; 3 - каолініт природний, час адсорбції 14 діб.

Розрахунки посадкових площадок показали, що для природного каолініту при часі адсорбції 1 доба розміри площадок для першого плато становять 60-69 Å^2 для усіх вивчених БАС. Друге плато відповідає площадці 46-49 Å^2 для БАС і 22,5 Å^2 для ЦТАВ. Такі результати свідчать про нещільну упаковку алкільних радикалів при вертикальній орієнтації на межі розділу фаз. Величини посадкових площадок не залежали від довжини алкільного радикала.

Після витримки системи до встановлення адсорбційної рівноваги (14 діб) розрахункові величини посадкових площадок БАС-10 зменшуються до 31,8 і 21,0 Å^2 ; перше значення близьке до геометричного розміру полярної частини молекули БАС, що дорівнює 35 Å^2 , а друге - до граничної щільності упаковки вуглеводневих радикалів у впорядкованих моношарах (19-20 Å^2). Таким чином, за умов рівноваги адсорбційний шар є полімолекулярним утворенням і може являти собою впорядкований бішар, що покриває всю поверхню каолініту, чи складатися з ділянок рівної товщини (від 1 до 3 чи більше моношарів).

Водночас існує можливість зв'язування деякої частини КІАР за рахунок збільшення доступної поверхні каолініту при самодовільному диспергуванні його агрегатів, або взаємодії КІАР з домішками, які присутні у природному мінералі чи є продуктами часткового розчинення каолініту в розчині ПАВ.

Величини адсорбції БАС на зразку каолініту мокрого збагачення значно (у 4-5 разів) вище, ніж на інших зразках мінералу. Таке розходження можна пояснити лише відмінностями у стані поверхні адсорбентів. Найбільш вірогідно, що це пов'язано з використанням при мокрому збагаченні розчину метасилікату натрію, який адсорбується на каолініті у вигляді гелеподібного шару. У процесі адсорбції деяка частина БАС взаємодіє з силікат-аніонами, утворюючи достатньо міцні комплекси, і не може бути визначена за методом двофазного титрування.

Якщо допустити, що найбільш стійкими є комплекси, які утворюються при стехіометричній взаємодії БАС з силікат-аніонами, а друге плато ізотерми адсорбції на каолініті мокрого збагачення співпадає за щільністю упаковки молекул на поверхні з іншими зразками каолініту, то надлишкова адсорбція відповідає вмісту на каолініті близько 3 % мас. Na_2SiO_3 , що є цілком реальним.

Фізико-хімічні дослідження зразків вихідного і модифікованого каолініту показали, що вивчені зразки являють собою добре окристалізований мінерал з незначною кількістю кристалічних домішок, які суттєво не впливають на його властивості. Аналіз модифікованих зразків дозволяє зробити висновок про придатність таких матеріалів для використання у звичайних галузях застосування поверхнево-модифікованих каолінів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Проведено систематичні дослідження та зібрана база даних структурно-динамічних і акустичних характеристик водних розчинів БАС вздовж кривої рівноваги рідина-пар у широкому діапазоні температур і частот.

2. Встановлено, що акустичні спектри розчинів БАС у вивченому діапазоні частот складаються з двох областей дисперсії, пов'язаних з протіканням процесів структурної релаксації. Високочастотна область обумовлена процесами взаємодії молекул і агрегатів КПАР з водою, а низькочастотна - міжагрегатними взаємодіями у концентрованих міцелярних системах.

3. Визначено термодинамічні характеристики швидких процесів у розчинах БАС. Вперше показано наявність кінетичних компенсаційних ефектів для релаксаційних процесів у гомологічному ряду БАС, що говорить про ідентичність будови активних комплексів у вивчених системах.

4. Встановлено адекватність використання моделі, яка ґрунтується на уявленнях про активний комплекс, для опису швидких процесів у водних міцелярних розчинах КПАР у межах методів нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики.

5. Запропоновано фізичну модель структури водних міцелярних розчинів КПАР, яка враховує комплекс вивчених фізико-хімічних явищ на межі розділу.

6. Встановлено взаємозв'язки між колоїдно-хімічними, структурно-динамічними властивостями розчинів і адсорбційною активністю БАС, які у значній мірі визначаються довжиною алкільних радикалів молекул.

7. Вдосконалено методику визначення концентрації розчинів КПАР складної будови на основі методу двофазного титрування і запропоновано уніфікований метод розрахунку вмісту розчиненої речовини.

8. Визначено закономірності адсорбційних взаємодій ЕАС з поверхнею зразків каолініту, які мають різну передісторію, що дозволяють розробляти способи одержання модифікованого каоліну з завданою органофільністю поверхні.

ПУБЛІКАЦІЇ

1. Макаров В.Г., Овчаренко Ф.Д. Исследование физико-механических свойств композиций полиолефинов, наполненных органокаолином // Нефтепереработка и нефтехимия.- 1986.- Вып. 31.- С.659-672.

2. Макаров В.Г., Качановская Л.Д., Овчаренко Ф.Д. Изучение адсорбции бисчетвертичных аммониевых соединений на каолините // Колл. журн.- 1987.- Т.49, N 2.- С.353-357.

3. Качановская Л.Д., Макаров В.Г., Овчаренко Ф.Д. Наполнитель на основе каолина // А.с. СССР N 1348360. Оп.30.10.1987, БИ N 40.

4. Качановская Л.Д., Макаров В.Г., Овчаренко Ф.Д. Наполнитель на основе каолина // З. НРВ N 75728, з. 15.07.1985.

5. Качановская Л.Д., Макаров В.Г., Овчаренко Ф.Д. Fullstoff auf Kaolinbasis // Пат. ГДР N 271236 АЗ. Оп.30.08.1989.

6. Макаров В.Г., Качановская Л.Д., Овчаренко Ф.Д. ИК-спектроскопические исследования взаимодействия бисчетвертичных аммониевых соединений с поверхностью каолинита // Укр. хим. журн.- 1988.- Т.54, N 3.- С.258-261.

7. Качановская Л.Д., Макаров В.Г., Овчаренко Ф.Д. Активный наполнитель-пигмент и способ его получения // А.с. СССР N 1624001.- Оп. 30.01.1991.

8. Макаров В.Г., Качановская Л.Д., Сперкач В.С., Овчаренко Ф.Д. Изучение динамических свойств водных растворов бисчетвертичных аммониевых амфолитов // Докл. АН СССР.- 1988.- Т.302, N 1.- С.134-138.

9. Dynamic properties investigation of water solutions of bisquaternary ammonium ampholites / Kachanovskaya L.D., Makarov V.G., Ovcharenko F.D., Sperkach V.S. // XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, Sofia, 1989.- Abstracts, Vol.III.- P.189.

10. Изучение структурнодинамических характеристик водных растворов бисчетвертичного аммониевого амфолита / Мака-

ров В.Г., Качановская Л.Д., Сперкач В.С., Елеусинов В.Т. // Деп. в УкрНИИТИ 14.06.1990, N 1075-Ук90.- 20 с.

11. Акустическая спектроскопия водных растворов бисчетвертичного аммониевого амфолита / Макаров В.Г., Качановская Л.Д., Сперкач В.С., Овчаренко Ф.Д. // Докл. АН СССР.- 1990.- Т.312, N 3.- С.648-651.

12. Makarov V.G., Kachanovskaya L.D., Ovcharenko F.D. Peculiarities of bis-quaternary ammonium adsorption complexes formation on kaolin surface // Proc. 5th Conf. on Colloid Chemistry, Balatonfured, 1988.- Budapest, 1990.- P.294-297.

13. Dynamic properties investigation of water solutions of bis-quaternary ammonium ampholite / Kachanovskaya L.D., Makarov V.G., Ovcharenko F.D., Sperkach V.S. // J. Surface Sci. Technol.- 1990.- V.6, N 3.- P.241-247.

14. Исследование акустических спектров водных растворов бисчетвертичных аммониевых соединений с различными длинами радикалов / Елеусинов В.Т., Макаров В.Г., Качановская Л.Д., Сперкач В.С. // Деп. УкрНИИТИ 13.02.1991, N 328-Ук91.- 29 с.

15. Механизмы акустической релаксации в водных растворах бисчетвертичного аммониевого амфолита / Макаров В.Г., Качановская Л.Д., Сперкач В.С., Овчаренко Ф.Д. // Коллоид. журн.- 1992.- Т.54, N 4.- С.112-117.

16. Сверхбыстрые релаксационные процессы в водных растворах гомологического ряда бисчетвертичных аммониевых амфолитов / В.Г.Макаров, Л.Д.Качановская, В.С.Сперкач, Ф.Д.Овчаренко // Доп. АН України.- 1993.- N 2.- С.135-142.

17. Особливості будови водних розчинів бисчетвертинного амонієвого амфоліту / Качановська Л.Д., Макаров В.Г., Сперкач В.С., Овчаренко Ф.Д. // Тези I Укр. Конф. "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем", Львів, 1993.- Ч.1. Теорія неупорядкованих систем. Експериментальні дослідження рідин.- Львів, 1993.- С.181.

18. Sperkach V.S., Makarov V.G., Kachanovskaya L.D. Acoustic spectroscopy of aqueous solutions of bis-quaternary ammonium ampholyte // Ultrasonics.- 1994.- V.32, N 6.- P.467-471.

АННОТАЦІЯ

Макаров В.Г. Структура водних розчинів бісчотвертичних амонієвих сполучень і їх адсорбційних шарів на каолініті.

Дисертація на соискание ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.11 - Коллоїдна і мембранна хімія, Інститут біоколоїдної хімії НАН України, 1995.

Захищається 18 наукових робіт, які містять результати досліджень структурно-динамічних і акустичних характеристик водних розчинів бісчотвертичних амонієвих сполучень (БАС) і їх адсорбційної активності. Встановлено наявність двох областей акустичної релаксації в мицелярних розчинах БАС і кінетических компенсаційних ефектів для швидких процесів в досліджуваних системах; запропонована фізична модель будови водних мицелярних розчинів КПАВ. Встановлено взаємозв'язки між колоїдно-хімічними і акустичними властивостями розчинів БАС і їх адсорбційною активністю на каолініті.

Makarov V.G. Structure of aqueous solutions of bis-quaternary ammonium compounds and their adsorption layers on kaolinite.

Candidate of science thesis (Chemistry), speciality 02.00.11 - Colloid and membrane chemistry, Institute of Biocolloid Chemistry of NAS Ukraine, 1995.

18 papers are submitted for defence, which contain the results of investigations of structural dynamic and acoustic parameters of aqueous solutions of bis-quaternary ammonium compounds (BAC) and their adsorption activities. The existence of two regions of the acoustic relaxation in BAC micellar solutions is established, and kinetic compensation effects for the fast processes in the systems studied are discovered; physical model of the structure of aqueous micellar solutions of cationic surfactants is offered. The relations between colloid chemical and acoustical properties of BAC solutions and their adsorption activity on kaolinite are established.

Ключові слова: бісчотвертинні амонієві сполуки, каолініт, мицелярні розчини, адсорбція, поглинання звуку, релаксаційні процеси, активний комплекс.

Підп. до друку 27.01.95. Формат 60x84/16. Папір офс.
друк. офс. Умов. друк. л. 13. Умов. фарб.-відб. 13
Обл.-вид.л. 10. Тираж 100 прим. Зам. 99

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

456222

AB 31.920