

АДСОРБЦИЯ ИЗ БИНАРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОРГАНОФИЛЬНОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

С. А. Маркова, В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко

Преимущественно адсорбирующиеся компоненты из бинарных углеводородных растворов на поверхности органоминералов оказывают, как правило, пептизирующее действие на адсорбент, играя роль активных добавок в олеоколлоидных системах, способствующих развитию коагуляционного структурообразования органосуспензий.

Из-за возрастающего распространения дисперсных систем, содержащих протонные и апротонные растворители в качестве полярных добавок [1—5], необходимо изучить закономерности, определяющие состояние вещества в поверхностных слоях на границе раздела фаз, в том числе явлений избирательной адсорбции из растворов на твердой поверхности.

Цель настоящей работы — исследовать селективную адсорбцию протонных и апротонных соединений из бинарных углеводородных растворов на поверхности диметилдиоктадециламмониевого монтмориллонита для оценки диспергирующей способности полярных растворителей, относящихся к разным классам и содержащих функциональные группы различной природы. В качестве последних использовали апротонные диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил, ацетон, дихлорэтан, бутилацетат. Протонные растворители — метанол, этанол, *n*-бутанол, *n*-октанол — являлись сравнительными жидкостями. Содержание полярного компонента в бензольной смеси составляло от 0,2 до 10 об. % для каждой системы бензол — полярная добавка. Используемый в качестве адсорбента органоминерал (ОМ) содержал на поверхности 0,98 мг·экв/г катионов диметилдиоктадециламмония. Реологические характеристики органогелей определяли аналогично [6].

Адсорбцию проводили в стеклянных колбах с притертыми пробками при $20 \pm 2^\circ$. Адсорбаты квалификации «ч.д.а.» очищали согласно [7]. Навеску адсорбента 1,0 г, предварительно высушенную при 105° в течение 6 ч, помещали в двухкомпонентный исследуемый раствор объемом 20 мл, интенсивно перемешивали встряхиванием и оставляли на 48 ч для установления равновесия в системе. После адсорбции раствор отделяли от адсорбента центрифугированием и определяли равновесную концентрацию по калибровочному графику зависимости показателя преломления от концентрации, используя интерферометр ИТР-2. Калибровку прибора проводили для каждой пары растворитель — растворенное вещество в кюветах толщиной 1—0,5 см.

Величину гиббсовской (избыточной) адсорбции рассчитывали по формуле

$$\Gamma^{(n)} = n\Delta x / mS,$$

где Δx — изменение мольной доли вещества в растворе в результате адсорбции; n — общее число молей компонентов раствора; m — масса адсорбента, г; S — удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$.

Ошибка определения величины адсорбции в интерферометрических опытах не превышала 5 %. Некоторые структурно-сорбционные характеристики органоминерала представлены в табл. 1 (где V_p , V_s — предельный сорбционный объем пор и объем микропор соответственно; a_m — емкость монослоя).

Изотермы адсорбции из бинарных смесей строили в координатах $\Gamma = f(x_2)$, где x_2 — мольная доля преимущественно адсорбирующего компонента в равновесном растворе. Как видно из рис. 1, полученные типы изотерм отражают положительную адсорбцию одного компонента — ацетона из смеси бензол—ацетон — или отрицательную — бутилацетата, дихлорэтана из их смесей с бензолом, а также избыточную адсорбцию ацетонитрила и ДМФА в области низких их концентраций

в бензольной смеси с последующей преимущественной адсорбцией бензола по мере увеличения концентрации полярного компонента в системе.

Интерпретация полученных данных по классификации [8] затруднительна, и поэтому для оценки величины предельной адсорбции в монослое n^s применяли метод точки максимума [9].

Удельную поверхность ОМ определяли по данным адсорбции двухкомпонентных смесей, исходя из $S = n^s \omega$, где ω — площадь поперечно-

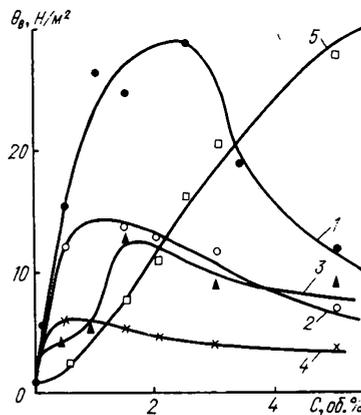
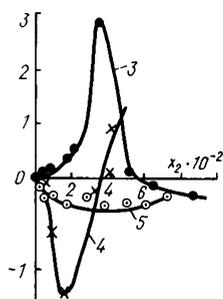
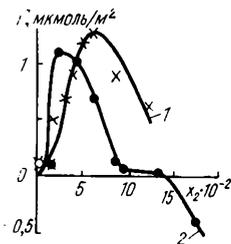


Рис. 1. Изотермы адсорбции ацетона (1), ацетонитрила (2), ДМФА (3), дихлорэтана (4), бутилацетата (5) из растворов в бензоле на диметилдиоктадециламмониевом монтмориллоните.

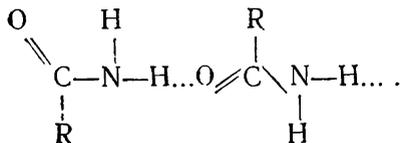
Рис. 2. Зависимость предела текучести по Бингаму Θ_b бензольных 5 %-ных дисперсий ОМ от концентрации полярной добавки в системе: 1 — ацетонитрил; 2 — ДМФА; 3 — ацетон; 4 — бутилацетат; 5 — дихлорэтан.

го сечения адсорбирующихся молекул. Приведенные в табл. 2 величины ω рассчитывали по формуле, учитывающей мольный объем V [10]:

$$\omega = 1,531V^{2/3}.$$

Из табл. 2 видно, что адсорбционная способность апротонных растворителей в исследуемом ряду из бензольных смесей выше для ДМФА, которому отвечает и максимальное значение S . Полученная величина поверхности в ~ 4 раза превышает значение, определенное по уравнению БЭТ с учетом изотерм адсорбции паров бензола (см. табл. 1). Это позволяет предположить, что кроме адсорбции на внешней поверхности ОМ молекулы ДМФА из раствора проникают в межслоевое пространство, сольватируя внутреннюю поверхность, и остаточные неорганические обменные катионы. При этом происходит внутрикристаллическое набухание, которое обусловлено значительным ослаблением сил сцепления между слоями ОМ вследствие их удаления друг от друга на расстояние 12—20 Å и замены ионной связи слоев Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между углеводородными радикалами адсорбированных органических катионов. В результате облегчается сольватация внутренней поверхности минерала, приводящая к самопроизвольному диспергированию ОМ, увеличению числа частиц в единице объема системы и росту их анизодиаметричности. Это и способствует гелеобразованию системы. Однако в зависимости от химической природы молекул дисперсионной среды и их характера взаимодействия с поверхностью ОМ может наблюдаться полимолекулярная адсорбция, приводящая к полной лиофилизации поверхности и соответственно к завышенным значениям суммарной поверхности адсорбента.

В случае преимущественной адсорбции ДМФА из бензольной смеси, когда $S \geq S_{\text{геом}}$, очевидно, реализуется это положение. Молекулы ДМФА способны к образованию сильных межмолекулярных водородных связей [5], обуславливающих формирование прочных ассоциатов со значительным дипольным моментом:



Способность молекул ДМФА образовывать ассоциаты в бензоле отражается и на характере изотермы (см. рис. 1). Так, при содержании ДМФА до 0,05 мол. дол. в смеси наблюдается значительная положительная адсорбция полярного компонента на поверхности ОМ. С увеличением концентрации ДМФА в бензоле взаимодействие молекул

Таблица 1
Структурно-сорбционные характеристики органофильного монтмориллонита

| Адсорбат | $V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$ | $a_{\text{т}}, \text{ммоль}/\text{г}$ | $V_{\text{с}}, \text{см}^3/\text{г}$ | $S, \text{м}^2/\text{г}$ |
|----------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Вода | 0,06 | 0,29 | — | 20 |
| Метанол | 0,38 | 0,90 | 0,30 | 130 |
| Бензол | 0,35 | 0,75 | 0,25 | 180 |

полярного адсорбата между собой начинает преобладать над взаимодействием их с поверхностью ОМ. В результате на поверхность раздела преимущественно выталкиваются уже молекулы бензола и наблюдается отрицательная адсорбция ДМФА.

Подобный ход изотермы наблюдается в случае адсорбции ацетонитрила из растворов в бензоле, хотя максимум избыточной адсорбции смещен в сторону меньших концентраций, а переход в область отрицательной адсорбции происходит при концентрациях, превышающих в $\sim 2,5$ раза концентрационный диапазон ДМФА. Это свидетельствует о более высокой энергии взаимодействия молекул ацетонитрила с поверхностью ОМ, что согласуется с данными [11], указывающими на малую ассоциацию ацетонитрила в бензоле. Учитывая способность

Таблица 2
Физические константы растворителей и их характеристики*

| Адсорбат | ϵ при 25° | μ, D | n_D^{20} | $n_s, \text{ммоль}/\text{г}$ | $\omega, \text{м}^2/\text{моль}$ | $S, \text{м}^2/\text{г}$ |
|-----------------|--------------------|----------|------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Диметилформамид | 36,7 | 3,80 | 1,427 | 3,12 | 259 | 809 |
| Ацетонитрил | 37,5 | 3,50 | 1,344 | 1,16 | 147 | 170 |
| Ацетон | 20,7 | 2,70 | 1,359 | 1,45 | 191 | 280 |
| Дихлорэтан | 10,4 | 1,75 | 1,529 | -1,25 | 210 | 260 |
| Бутилацетат | 4,87 | 1,83 | 1,394 | -0,34 | 447 | 150 |
| Метанол | 32,6 | 1,65 | 1,328 | 6,93 | 95** | 660 |
| Этанол | 24,3 | 1,70 | 1,361 | 3,47 | 120** | 420 |
| n-Бутанол | 17,1 | 1,70 | 1,399 | 1,50 | 269 | 400 |
| n-Октанол | 9,85 | 1,62 | | -0,35 | 608 | 210 |

* ϵ — диэлектрическая проницаемость, μ — дипольный момент; n_D^{20} — показатель преломления для линии D натрия; ** данные по [1].

ацетонитрила образовывать поверхностные координационные соединения посредством донорно-акцепторного взаимодействия [12] с обмен-

ными катионами, можно объяснить и более высокое значение теплоты смачивания ОМ в этом растворителе (1,8 кал/г) по сравнению с ДМФА (0,6 кал/г), а также повышенную прочность олеогеля ОМ в бензоле с добавками ацетонитрила (рис. 2).

Наличие в молекулах ацетона карбонильной группы $\text{>C}=\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$, в которой подвижное π -облако сильно сдвинуто в сторону более электроотрицательного атома кислорода, хотя и увеличивает максимум избы-

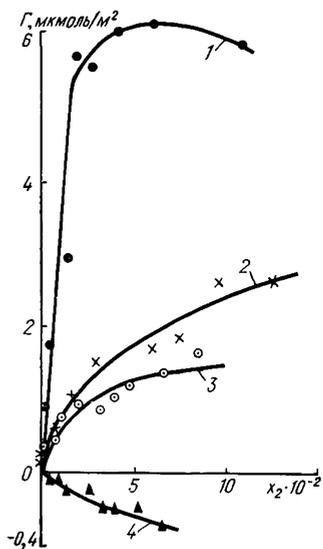


Рис. 3. Изотермы адсорбции метанола (1), этанола (2), *n*-бутанола (3), *n*-октанола (4) из растворов в бензоле на диметилдиоктадециламмониевом монтмориллоните.

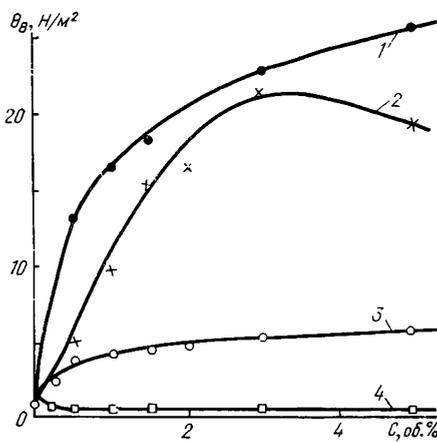


Рис. 4. Зависимость предела текучести по Бингаму (Θ_B) бензольной 5 %-ной дисперсии ОМ от концентрации спирта в системе: 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — *n*-бутанол; 4 — *n*-октанол.

точной адсорбции этого соединения по сравнению с ацетонитрилом, однако вносит меньший вклад в энергию адсорбции по отношению к нитрильной группе, у которой дипольный момент (3,4D) больше, чем

у группы $\text{—}\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{O}}\text{—CH}_3$ (2,7 D). Этому соответствует более низкая адсор-

бируемость ацетона, изотерма адсорбции которого смещена в область больших концентраций (см. рис. 1).

Все рассмотренные апротонные растворители, имеющие различные

функциональные группы $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH}_2$; $\text{—C}\equiv\text{N}$; $\text{>C}=\text{O}$ и положительно адсорбирующиеся из бинарных углеводородных растворов за счет химических и Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия, являются основаниями, то есть *n*-донорными координирующими растворителями, хорошо сольватирующими катионы [13].

Использование некоординирующего растворителя дихлорэтана в качестве полярного компонента при адсорбции из двухкомпонентных систем приводит к отрицательной его адсорбции при малых мольных долях из-за более сильного дисперсионного взаимодействия адсорбат—адсорбат, чем адсорбат—адсорбент. Подтверждением этому служат большие оптические полярizуемости молекул $\text{ClH}_2\text{C—CH}_2\text{Cl}$ и C_6H_6 , превышающие n_{20D}^{20} всех исследуемых нами апротонных жидкостей (см. табл. 2). С увеличением содержания дихлорэтана в смеси проявляется, очевидно, дипольная природа его молекул и как следствие этого — положительная адсорбция на поверхности ОМ.

Отрицательная адсорбция из бензольной смеси наблюдается и для бутилацетата, несмотря на то, что молекулы сложного эфира имеют ацильную электродонорную группу $R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash \end{matrix}$, способную участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии. По-видимому, суммарная энергия дисперсионного и специфического взаимодействия молекул бензола с поверхностью ОМ значительно выше. В результате этого на поверхности раздела наблюдается его преимущественная сорбция.

Адсорбция полярных компонентов из спирто-бензольных растворов (рис. 3) имеет как положительный, так и отрицательный максимум избыточной адсорбции. Увеличение количества атомов углерода в цепи молекул вызывает уменьшение адсорбционной способности алифатических спиртов вплоть до отрицательной адсорбции в случае *n*-октанола. Это хорошо согласуется с данными [1, 2], которые объясняют подобную закономерность проявлением стерического эффекта. Однако наряду с этим фактором нельзя не учитывать сольватирующе-диссоциирующего равновесия в таких системах. При сопоставлении хода избыточных изотерм с физическими константами спиртов (см. табл. 2) видно, что наиболее сильному взаимодействию адсорбирующихся молекул метанола с поверхностью ОМ соответствует наибольшее значение ϵ , определяющее диссоциирующую силу спиртов [11]. По мере уменьшения ϵ и повышения n_D^{20} спиртов уменьшается содержание полярного компонента в поверхностном слое. Это указывает на доминирующую роль водородных связей в адсорбции спиртов.

На рис. 4 представлены зависимости $\Theta_B = f(C_{ROH})$, где Θ_B — предел текучести по Бингаму; C_{ROH} — концентрация спирта в бензольной 5 %-ной дисперсии ОМ. Уменьшение Θ_B , как видно, совпадает с убывающей последовательностью адсорбируемости спиртов — от метанола к *n*-октанолу (см. рис. 3).

Таким образом, в результате исследования статической адсорбции полярных соединений из бензольных растворов на поверхности ОМ установлено, что величины избыточной адсорбции апротонных растворителей с раз-

личными функциональными группами убывают в ряду ДМФА $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-NH_2 \end{matrix} >$ $\begin{matrix} O \\ || \\ >C=O \end{matrix}$ > ацетонитрил $-C \equiv N >$ дихлорэтан $RCl-ClR' >$ бутил-ацетат $R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash OR' \end{matrix}$, тогда как их адсорбируемость изменяется следующим образом: ацетонитрил $>$ ДМФА $>$ ацетон $>$ дихлорэтан $>$ бутилацетат.

Адсорбируемость протонных растворителей (алифатических спиртов) с возрастанием молекулярной массы убывает:



Как видно из сопоставления данных табл. 2 и рисунков, реологические свойства углеводородных гелей ОМ с полярными добавками коррелируют в основном с адсорбируемостью полярных молекул на поверхности, указывая тем самым на определяющую роль сольватационных эффектов в диспергирующем действии этих соединений в олиосистемах.

1. *Adsorption of liquid mixtures on bentonite and organophilic bentonite* / I. Dekany, F. Szanto, L. Nagy, G. Foti. — J. Colloid Interface Sci., 1975, 50, N 2, p. 265—271.
2. *Dekany I., Szanto F., Nagy L. Selective adsorption of liquid mixtures on organophilic clay minerals.* — Progress in Colloid and Polymer Sci., 1978, vol. 65, p. 125—132.
3. *Мысак А. Е., Никуличев Ю. Т., Тарасевич Ю. И.* Адсорбция из смеси бензол — гептан на природном и организамещенном монтмориллоните. — Укр. хим. журн., 1977, 43, № 10, с. 1066—1069.

4. *Лашквер А., Геллер В. Э.* химия и технология волокна нитрона.— М.: Госхимиздат, 1960.— 346 с.
5. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия.— М.: Мир, 1974.— 1118 с.
6. *Морару В. Н., Маркова С. А., Овчаренко Ф. Д.* Изучение роли воды в структурообразовании углеводородных дисперсий органофильного монтмориллонита.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 1, с. 54—58.
7. *Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс.*— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 546 с.
8. *Шай Г., Надь Л.* Адсорбция из бинарных растворов неэлектролитов на поверхности раздела твердое тело — жидкость — пар.— В кн.: Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972, с. 96—104.
9. *Елович С. Ю., Ларионов О. Г.* К теории адсорбции из растворов неэлектролитов на твердых адсорбентах.— Изв. АН СССР. ОХН, 1962, № 2, с. 209—216.
10. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1975.— 360 с.
11. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов.— Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959.— 958 с.
12. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ.— М.: Наука, 1972.— 458 с.
13. *Райхард Х.* Растворители в органической химии.— Л.: Химия, 1973.— 150 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила
29.09.82

УДК 541.13+541.148

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАБУХАЕМОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. А. Панасевич, Н. А. Неминская, Ю. И. Тарасевич

Набухание в воде и других дисперсионных средах является важной коллоидно-химической характеристикой дисперсных материалов, дающей представление об их гидрофильности (лиофильности) [1—5]. Данные о набухаемости природных глин в воде, водных растворах электролитов, ПАВ и других веществ, органопроизводных глин в воде и органических средах широко используются для определения качества глинопорошков, применяющихся в бурении [6, 7]. Изучение набухаемости глинистых грунтов важно для развития таких научных дисциплин, как грунтоведение и почвоведение [2, 8]. Нами предложено использовать набухаемость для характеристики качества сырья при производстве адсорбентов на основе глинистых минералов [9].

Однако единого мнения об истинной величине набухания высокодисперсных глинистых минералов нет. Различия в кинетике и конечных величинах набухания одних и тех же глин, по нашему мнению, во многом связаны с несовершенством существующих методов исследования [10—12], не учитывающих плотность препаратов дисперсных материалов и влияние величины внешней нагрузки на исследуемый образец. Цель настоящей работы — показать, как влияет плотность препаратов, время и давление прессования на набухаемость дисперсных минералов, и разработать метод определения величины их набухания в жидких средах при отсутствии внешней нагрузки на исследуемый образец.

В качестве объектов исследования были выбраны глуховский каолинит и черкасская гидрослюда [13]. Их подготовку проводили по методике [14]. Затем образцы измельчали, просеивали через сито 0,25 мм и высушивали при температуре 110°.

Процесс набухания изучали по видоизмененной методике [4, 10], позволяющей варьировать внешнюю нагрузку, которая предотвращает вспучивание образца. Исследованиями зависимости величины набухания дисперсных минералов от величины навески, плотности, времени и давления прессования образцов установлено, что чем больше навеска (то есть чем больше толщина отпрессованной таблетки), тем выше давление прессования, обеспечивающее равномерную пропрессовку образца — постоянство его плотности по объему. Максимальная плотность образца достигается через 5 мин прессования и в дальнейшем не из-