

га и дают наиболее полную информацию о состоянии ионов Co^{2+} в фазе сульфокатионитов, показывая влияние структуры матрицы на окружение ионов Co^{2+} .

1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения.— М.: Госхимиздат, 1960.—286 с.
2. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.—781 с.
3. Гороховатская Н. В., Некряч Е. Ф., Куриленко О. Д. Сорбция водяных паров макропористым сульфокатионитом КУ-23.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 4, с. 338—342.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973.—447 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1970.—408 с.
6. Архангельский Л. К., Матерова Е. А. Взаимодействие ионообменных смол с водой.— В кн.: Физико-химические свойства растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964, с. 163—187.
7. Glueckauf E., Kitt G. P. A theoretical treatment of cation exchangers. III. The hydration of cations in polystyrene sulphonates.— Proc. Roy. Soc. Ser. A., 1955, 228, N 1174, p. 322—341.
8. Сорбция водяных паров и теплоты смачивания сульфостирольного катионита КУ-2/ Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко.— В кн.: Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1965, с. 40—46.
9. Кисельгоф Г. В., Архангельский Л. К., Матерова Е. А. Влияние емкости на ионообменные и водосорбционные свойства сульфокатионитов. I. Синтез и некоторые характеристики сульфокатионитов с переменной обменной емкостью.— М., 1977.—11 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 18.11.77, № 4450-77 Деп.
10. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. А. Методы исследования ионитов.— М.: Химия, 1976.—207 с.
11. Хилле Б. Ионные каналы в возбудимых мембранах.— В кн.: Мембраны: ионные каналы. М.: Мир, 1981, с. 9—21.
12. Исследование сорбции паров метанола Н-формой катионитов методом ИК-спектроскопии / Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, С. В. Герсй, О. Д. Куриленко.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 12, с. 131—135.
13. Гороховатская Н. В., Атаманенко И. Д., Куриленко О. Д. Исследование сорбции паров метанола соевыми формами сульфокатионитов методом ИК-спектроскопии.— Там же, 1979, 45, № 6, с. 534—538.
14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие.— М.: Мир, 1972.—230 с.
15. Гороховатская Н. В., Атаманенко И. Д., Куриленко О. Д. Сорбция паров метанола гелевыми и макропористыми сульфокатионитами в Мп-форме.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 3, с. 259—263.
16. Сорбция спиртов сульфосмолы КУ-2 в Си-форме / В. В. Манк, Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, О. Д. Куриленко.— Коллоид журн., 1976, 38, № 3, с. 467—473.
17. Lover A. B. Inorganic electronic spectroscopy.— Amsterdam London; New York: Elsevier Publishing Co., 1968.—416 p.
18. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1951.—152 с.
19. Оптический спектр Co^{2+} в кварце и стеклообразном кремнеземе / А. В. Амосов, А. М. Бокин, И. М. Вассерман и др.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л.: Химия, 1973, с. 305—308.

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

Поступила 28.01.83

УДК 54—148

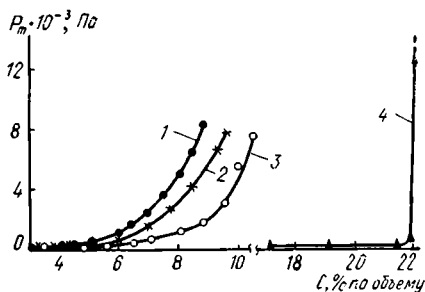
ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛИЕВОГО АЭРОСИЛА В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Н. Н. Круглицкий, А. С. Макаров, А. В. Гамера, И. А. Андреева

В различных смазках, загущенных высокодисперсным кремнеземом, возможно присутствие ароматических углеводородов. Поэтому необходимо знать реологическое поведение органодисперсий аэросила на основе

производных бензола с различными заместителями в кольце [1]. С целью получения наиболее полной информации о микроструктуре дисперсных систем исследования проводили в статическом и динамическом режимах.

В качестве дисперсной фазы использовали аэросил диэтиленгликолевый (АДЭГ), являющийся продуктом модифицирования его гидратированной формы (с удельной поверхностью 200 м²/г) диэтиленгликолем. Для удаления с поверхности частиц физически сорбированной влаги АДЭГ подвергали термовакуумной обработке при 140° и давлении



Зависимость пластической прочности P_m от концентрации твердой фазы в дисперсиях диэтиленгликоляэросила на основе кумола (1), хлорбензола (2), нитробензола (3), диметилсульфооксида (4).

0,01 мм рт. ст. в течение 4 ч. Плотность определяли пикнометрически в этаноле, средний диаметр частиц рассчитывали из удельной поверхности. Степень модификации аэросила составляла 100 % и определялась стерически, то есть на поверхности аэросила непрореагировавших силанольных групп нет. Они полностью блокированы посредством бифункционального этерифицирования или образования водородной связи между эфирными кислородами молекул диэтиленгликоля и гидроксильными группами поверхности [2].

Дисперсионными средами служили органические полярные апротонные растворители из ряда ароматических углеводородов — изопропилбензол, хлорбензол, нитробензол, дипольный момент молекул которых [3] изменяется в широком диапазоне, и диметилсульфоксид, молекула которого наряду с высокой дипольностью способна к образованию водородной связи с гидроксильными группами, расположенными на поверхности аэросила. Перед приготовлением дисперсий органические жидкости, физико-химические свойства которых приведены в [3—5], после осушки металлическим натрием подвергали фракционной перегонке в вакууме [6]. Наличие примесей контролировали по плотности, температуре кипения, показателю преломления. Образцы органогелей готовили в сухом боксе и сохраняли в эксикаторе.

Концентрационные зависимости пластической прочности органогелей измеряли в статических условиях на коническом пластометре высокой чувствительности [7] (рисунок). Точность измерений составляла 3—4 %. Принимаем, что $\varphi_{н}$ — минимальное содержание твердой фазы, при котором сразу после приготовления системы образуется слабая коагуляционная структура с измеримым (в рамках экспериментальных возможностей) предельным напряжением сдвига, равное 3; 3,1; 3,3 и 17,3 % по объему соответственно для органогелей на основе кумола, хлорбензола, нитробензола и диметилсульфооксида. $\varphi_{к}$ — концентрация дисперсной фазы, при которой достигается предельное загущение среды, приводящее к вырождению тиксотропных свойств, равная 8,8; 9,3; 10,5 и 22 % по объему соответственно для дисперсий на основе кумола, хлорбензола, нитробензола и диметилсульфооксида [8].

Зависимость пластической прочности от концентрации для органогелей на основе ароматических углеводородов имеет монотонный вид, а на основе диметилсульфооксида представляет собой кривую с изломом, характеризующуюся наличием критической концентрации структурообразования (ККС). Загущающая способность аэросила и прочность дисперсий при одной и той же концентрации твердой фазы уменьшается в ряду кумол, хлорбензол, нитробензол и диметилсульфоксид.

Согласно [9], объемные каркасы, построенные шарообразными монодисперсными частицами, по своим топологическим свойствам могут быть сведены к трем основным случаям: частицы образуют коагуляционные цепочки, формирующие пространственную сетку статистической природы; агрегаты частиц связаны между собой коагуляционными цепочками; структура образована сферическими агрегатами, окруженными плотными сольватными слоями, благодаря которым возрастает их эффективный размер и кажущаяся объемная доля достигает 0,6.

Анализ концентрационной зависимости пластической прочности исследуемых дисперсий позволил сделать вывод, что органогели на основе кумола, хлорбензола, нитробензола являются типичным примером структуры, состоящей из агрегатов частиц, связанных коагуляционными цепочками, а система на основе диметилсульфооксида представляет собой структуру, сформированную в условиях стесненного объема, наличие которого обусловлено формированием сольватных слоев, образующихся в основном вследствие специфических взаимодействий (Н-связь) молекул диметилсульфооксида с поверхностными гидроксилами диэтиленгликольаэросила.

Поскольку в дисперсных системах изолированные первичные частицы твердой фазы находятся в агрегированном состоянии [10, 11] и размеры этих агрегатов, их структура, плотность зависят в основном от физико-химических свойств дисперсионной среды, межфазного поверхностного натяжения, энергии межчастичного взаимодействия, природы поверхности частиц аэросила и других факторов, мы допускаем, что формирование пространственного каркаса—двухстадийный процесс [12]. Сначала возникают сферические, непроницаемые для дисперсионной среды рыхлые агрегаты с коэффициентом упаковки φ_a , а затем из них — случайная плотноупакованная объемная сетка с коэффициентом упаковки, как в твердых телах и жидкостях, 0,5—0,74 [13] (среднее значение равно 0,6). Момент образования пространственной структуры статистической природы характеризуется минимальным касательным напряжением, вызывающим течение типа ползучести и соответствующим ему объемным содержанием твердой фазы $\varphi_{\text{пач}}$. По этой точке можно рассчитать коэффициент упаковки первичных частиц в агрегатах по формуле $\varphi_a = \varphi_{\text{пач}}/0,6$ в начальный момент построения пространственного каркаса. Для дисперсных систем на основе кумола, хлорбензола, нитробензола и диметилсульфооксида φ_a соответственно равно 0,0500; 0,0517; 0,0550; 0,2880 (см. рисунок). Размеры первоначально образующихся флокул R при радиусе первичных монодисперсных частиц аэросила $r=70$ Å по формуле $\varphi_a = (r/R)^{3-\frac{1}{\alpha}}$ [14], где $\alpha=0,429$, составляют 6172, 5871, 5352, 450 Å для указанных дисперсий соответственно. Расчет тех же параметров для системы диэтиленгликольаэросил — воздух по насыпному весу дает следующие величины: $\varphi_a=0,0324$; $R=11802$ Å.

Таким образом, в процессе приготовления дисперсии мы разрушаем первоначально образовавшиеся при получении аэросила агрегаты частиц. Роль жидкости в дезагрегации заключается в создании препятствий для тесного сближения частиц, уменьшении числа и площади контактов между ними [11]. Если последняя становится меньше той площади, которая необходима для придания агрегатам требуемой прочности, то они распадаются. Сопоставив размеры флокул в дисперсиях на основе ароматических углеводородов, видим, что рост полярности молекул дисперсионной среды ослабляет энергию межмолекулярного взаимодействия между частицами, облегчает процесс разрушения агрегатов при получении дисперсии и создает благоприятные условия для существования агрегатов меньших размеров, то есть с ростом μ величина R убывает. Для геля на основе диметилсульфооксида наличие специфического взаимодействия на границе раздела фаз (Н-связь), энергия которого, по-видимому, выше сил сцепления между частицами, объясняет разрушение агрегатов частиц твердой фазы и их гораздо

меньший размер вследствие образования защитной прослойки дисперсионной среды.

Структурно-механические показатели дисперсий измеряли на приборе Вейлера — Ребиндера по известной методике. Точность измерений составляла 10 %. Структурно-механические свойства исследуемых дисперсных систем приведены в табл. 1, из которой следует, что органогели образуют объемные каркасы, обладающие всеми тремя видами деформаций, и относятся к третьему структурно-механическому типу, отличающемуся преобладающим развитием быстрых эластических деформаций ϵ_0 . С ростом объемного содержания твердой фазы ϕ наблюдается закономерное увеличение условного статического предела текучести P_{K1} , модуля быстрой E_1 и медленной E_2 эластических деформаций, равновесного модуля E , наибольшей пластической (шведовской) вязкости η_1 , а также возрастание доли быстрых эластических деформаций ϵ_0 с одновременным уменьшением доли медленных эластических ϵ_2' и пластических $\epsilon_1' \times \tau$, вычисленных при сопоставимых условиях: действующее напряжение P равно 2000 Па и время действия нагрузки τ составляет 1000 с. В то же время перечисленные структурно-механические показатели при одном и том же объемном содержании твердой фазы уменьшаются с ростом полярности молекул дисперсионной среды в ряду кумол, хлорбензол, нитробензол при одновременном увеличении ϵ_2' и $\epsilon_1' \times \tau$.

Таблица 1

Структурно-механические показатели и энергетические характеристики дисперсий диэтиленгликолиевого аэросила

Дисперсионная среда	ϕ , % по объему	P_{K1}	$E_1 \cdot 10^8$	$E_2 \cdot 10^8$	$\eta_1 \cdot 10^6$, Па·с	$E \cdot 10^8$, Па	$A \cdot 10^{-21}$, Дж	$f_A \cdot 10^{-11}$, Н
		Па						
Кумол	4,6	250	33,0	95,0	56,7	24,5	13,5	69,5
	5,1	380	50,5	165,0	81,5	38,6	18,8	96,0
	5,5	600	62,5	210,0	86,4	48,2	21,4	110,0
	5,9	1238	140,0	515,0	123,7	110,0	44,7	230,0
Хлорбензол	5,1	340	46,0	101,0	61,0	31,6	17,0	41,0
	5,7	620	80,0	200,0	111,0	57,1	26,5	63,4
	6,2	1190	116,0	301,6	104,0	83,8	35,3	84,4
Нитробензол	5,7	320	47,5	105,0	72,6	32,7	15,7	70,0
	6,3	700	75,0	186,0	98,7	53,5	22,4	100,0
	6,9	1140	113,4	285,0	99,7	81,1	30,9	137,7

Согласно [15], модуль быстрой эластической деформации, константа Гамакера A , характеризующая энергию межмолекулярного притяжения, и сила ван-дер-ваальсовского взаимодействия f_A связаны следующими соотношениями:

$A = \frac{E_1 6\pi d_0^3}{\phi}$ [Дж], где $d_0 = 10^{-9}$ м — расстояние между двумя частицами, участвующими в коагуляционном контакте;

$f_A = \frac{A \cdot D}{24d_0^2}$, где D — диаметр агрегата.

Константа Гамакера и энергия межчастичного взаимодействия, вычисленная исходя из экспериментально найденного значения модуля быстрой эластической деформации, находятся в хорошем согласии с теоретически рассчитанными значениями A и f_A , приведенными в работе [16]. Снижение величин A и f_A при одном и том же объемном содержании твердой фазы в ряду кумол, хлорбензол, нитробензол подтверждает наш вывод об ослаблении сил молекулярного притяжения между частицами с ростом полярности молекул дисперсионной среды

и создании благоприятных условий в системе для образования агрегатов (флокул) с меньшими размерами.

Свойства дисперсий с малым объемным содержанием твердой фазы (1,5—3 %) в динамических условиях исследовали с помощью прибора Реотест-2 по известной методике. Графики зависимости относительной вязкости дисперсной системы от скорости сдвига, построенные в логарифмических координатах, представляют собой наклонные прямые, свидетельствующие о постепенном разрушении структуры под действием напряжения сдвига, ориентации ее элементов вдоль потока и уменьшении вязкости за счет уменьшения кинетических единиц течения. При достижении определенных значений скорости деформации происходит резкое падение вязкости органогелей, обусловленное расслоением дисперсий на концентрированную систему и дисперсионную среду под влиянием центробежных сил, воздействующих на конструкционный элемент системы.

Исходя из допущения, что на кинетическую единицу течения, образовавшуюся в результате воздействия сдвигающих усилий и разрушения структуры, действует центробежная сила, энергия которой соизмерима с энергией теплового движения, можно приблизительно оценить размеры конструкционного элемента дисперсной системы из формулы $m\omega^2 R \frac{h}{2} \cong kT$, где R — радиус внутреннего измерительного цилиндра; $R \cong 2kT/m\omega^2 h$; h — зазор между коаксиальными цилиндрами; $k=1,38 \times 10^{-23}$ Дж; $T=293$ К; $\omega=2\pi n$ — угловая скорость вращения, рад/с.

Таблица 2

Влияние дисперсионной среды на скорость деформации, при которой происходит расслоение дисперсий

Дисперсионная среда	$\ln D$	ω	$m \cdot 10^{-14}$, г	R , Å
	c^{-1}			
Кумол	2,78	2,356	1,629	12090
Хлорбензол	3,19	4,240	0,720	1984
Нитробензол	3,19	4,240	0,720	1984

Результаты расчета приведены в табл. 2, из которой следует, что хорошая сходимость размеров флокул, рассчитанных двумя разными методами, подтверждает правильность выбранной нами модели.

1. *Круглицкий Н. Н., Круглицкая В. Я.* Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах.— Киев: Наук. думка, 1981.—315 с.
2. *Uihlein M., Halász L.* Die Sorption organischer Moleküle an verestertem Silicagel. II. Überprüfung der Sorptions—Hypothese am Oberflächen—Modell.— J. Chromatography, 1973, 80, S. 15—23.
3. *Осинов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам.— М.: Высш. школа, 1971.—413 с.
4. *Ахатов Я. Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник.— М.: Изд-во стандартов, 1972.—410 с.
5. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии.— Л.: Химия, 1973.—150 с.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—519 с.
7. *Макаров А. С., Сушко В. А., Полищук Н. В.* Прибор для определения прочностных свойств пластично-вязких дисперсных систем.— Коллоид. журн., 1979, 41, № 3, с. 573—575.
8. *Макаров А. С., Сушко В. А.* О золь-гель переходе, процессе тиксотропии и реологических свойствах связаннодисперсных систем с позиции теории бесконечных кластеров.— Там же, № 4, с. 795—798.
9. *Strengge K., Sonntag H.* The influence of temperature on the elastik behaviour of structured dispersions.— Colloid & Polimer Sci., 1982, 260, N 6, p. 638—640.
10. *Гамера А. В.* Исследование распространения ультразвуковых волн в дисперсных системах на основе аэросила и органических жидкостей.— В кн.: V Респ. конф. по физ.-химии, технол. получения и применения промыш. жидкостей, дисперс. систем и тампонаж. растворов. Киев: Наук. думка, 1981, ч. 1, с. 186.

11. *Ходаков Г. С.* Физика измельчения.— М.: Наука, 1972.—307 с.
12. *Фукс Н. А.* Механика аэрозоль.— М.: Изд-во АН СССР, 1955.—351 с.
13. *Бернал Дж., Кинг С.* Физика простых жидкостей.— М.: Мир, 1971.—121 с.
14. *Vold J.* Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension.— *J. Colloid Sci.*, 1963, 18, p. 684—695.
15. *Streng K., Sonntag H.* Proc. International Confer.— In: *Colloid and Surface Sci.* Budapest, 1975, v. 1, p. 397—404.
16. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии.— М.: Химия, 1976.—511 с.

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

Поступила 24.02.83

УДК 678.744.72:532.694.1

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Л. К. Патюк, А. А. Панасевич, Ю. И. Тарасевич

Одной из перспективных областей применения поливинилового спирта (ПВС) является использование его в качестве стабилизатора пен [1]. Для большинства производственных процессов, связанных с применением пен (обогащение руд, добыча и переработка природного газа и нефти, очистка сточных вод и др.), характерно присутствие в жидкой фазе значительного количества электролитов. В литературе, однако, вопрос о влиянии электролитов на пенообразующую способность ПВС практически не освещен. В связи с этим в настоящей работе изучено пенообразование в водных растворах ПВС в присутствии хлоридов щелочных (Li, Na, K, Rb и Cs) металлов, а также CaCl_2 и MgCl_2 . Широкий набор катионов позволит выяснить влияние их размера, заряда и особенностей гидратации на состояние макромолекул ПВС в растворе и на границе раздела жидкость — воздух в пенном слое. Известно, что Cl^- -анионы мало влияют на высаливание высокомолекулярных соединений из водных растворов [2] и в то же время обладают достаточно ярко выраженными пеностабилизирующими свойствами [1, 3].

В качестве объекта исследования был взят ПВС с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$ и содержанием ацетатных групп (Ац. г.) 2—3 и 18—20%. Пенообразующую способность ПВС определяли по максимальной высоте столба пены, образующейся при продувке через раствор воздуха с постоянным расходом, а также по кинетике ее разрушения. Исследования проводили в колонке с внутренним диаметром 80 мм, пористым дном которой служил фильтр Шотта № 4 (со средним диаметром пор до 10 мкм). Расход воздуха контролировался реометром и составлял $50 \text{ см}^3/\text{мин}$. Подбор высоты заполнения колонки водным раствором и скорости продувки воздуха осуществляли с таким расчетом, чтобы в процессе барботажа образовался максимальный объем пены и четко фиксировалась граница раздела жидкость — пена при минимальной степени турбулизации переходного слоя, то есть чтобы процесс проходил в пенном гидродинамическом режиме [2]. Концентрация ПВС в исследуемых растворах была постоянной и составляла 50 мг/л. Она была подобрана экспериментально и являлась той минимальной концентрацией, при которой визуально фиксировались потеря ПВС свойств стабилизатора пены и его переход в пенном слое в студнеобразное состояние.

Для приготовления растворов электролитов использовали реактивы квалификации «х. ч.». Исследуемые системы получали путем введения в интенсивно перемешиваемые растворы электролитов расчетного количества 0,1%-ного водного раствора ПВС. Для получения последнего с минимальным количеством надмолекулярных образований полимер растворяли в воде по методике [4], и затем полученный раствор фильтровали через фильтр Шотта № 2. Перед заполнением колонки под по-