

коэффициентов распределения поверхность—газовая фаза для CH_3I на изученных сорбентах от степени заполнения поверхности (α), рассчитанные по данным табл. 1 для 293 и 253 К, т.е. для типичного диапазона изменения температур при переносе примесей в тропосфере из регионов умеренных широт в полярные регионы. Видно, что эти коэффициенты экспоненциально падают с ростом заполнения при $\Theta < 0.4$. Снижение температуры на 40° приводит к значительному росту коэффициентов распределения (на 1—3 порядка), и этим изменением нельзя пренебрегать при моделировании адвективного переноса и стока атмосферных примесей в полярных регионах. Предложенный в работе подход позволяет при использовании формул (2)—(5) оценивать влияние температуры на эти коэффициенты и на поверхностную концентрацию примесей на аэрозолях.

Авторы признательны проф. Р. Лебоде (химический факультет Университета им. М. Склодовской-Кюри, Люблин, Польша) за предоставленный им образец карбосила.

РЕЗЮМЕ. Методом оберненої газової хроматографії при кінцевих концентраціях вивчена адсорбція Cl-, Br- та I-заміщених алканів на поверхні силікагелю, вуглецевої сажі (карбопак) та карбонізованого силікагелю (карбосил) як моделей атмосферних мінеральних та вуглецевмісних аерозолів. Щоб описати експериментальні ізотерми запропоновано підхід, що базується на локальному рівнянні Ленгмюра та прямокутному розподілу поверхні по енергіях адсорбції. Середні значення та дисперсії цих розподілів корельовані з поляризованістю сорбатів, їх кислотно-основними характеристиками в шкалі Абрахамса; показано вплив поляризованості та кислотності центрів поверхні модельних аерозолів на ці адсорбційні характеристики.

SUMMARY. The adsorption of Cl-, Br- and I-substituted alkyl halides on surface of silica gel, carbon black

(Carbopack) and carbonized silica gel (Carbosil), as the models of atmospheric mineral and carbonaceous aerosols, has been studied by inverse gas chromatography method at finite concentrations. An approach based on local Langmuir equation and the rectangular surface distribution on adsorption energy has been proposed to describe the experimental isotherms. The averages and dispersions of these distributions have been correlated with the sorbates polarizability, their acid-base characteristics in the Abraham's scale and impact of the polarizability and acidity of the surface sites of the model aerosols on those adsorption characteristics has been shown.

1. *Reactive halogen compounds in the atmosphere* / Eds. P. Fabian, O.N. Singh. -The Handbook of environmental chemistry. -Vol. 4. -Springer: Berlin, 1999.
2. *Гожик П.Ф., Богилло В.И., Базилевская М.С.* // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.* -2003. -№ 1. -С. 44—53.
3. *Базилевская М.С., Богилло В.И.* // Там же. -2003. -№ 4. -С. 76—88.
4. *Базилевская М.С.* // *Геолог. журн.* -2003. -№ 2. -С. 120—128.
5. *Богилло В.И., Базилевская М.С.* // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.* -2003. -№ 2. -С. 53—65.
6. *Bogillo V.I., Shkilev V.P., Voelkel A.* // *J. Materials Chem.* -1998. -8, № 9. -P. 1953—1961.
7. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Ed. -Boca Raton, Cleveland: CRC Press, 1996.
8. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* -1994. -P. 1777—1791.
9. *Ginoux P., Chin M., Tegen I. et al.* // *J. Geophys. Res.* -2001. -106. -P. 20255—20273.
10. *Turov V.V., Leboda R., Bogillo V.I., Skubishewskaya Zieba J.* // *Langmuir.* -1997. -13, № 5. -P. 1237—1244.
11. *Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A.* // *Adsorption and its application in industry and environmental protection* / Ed. by A. Dabrowski. -Elsevier: Amsterdam, 1999. -P. 571—634.
12. *Jaroniec M., Madey R.* *Physical adsorption on heterogeneous solids.* -Elsevier: Amsterdam, 1988.
13. *Dabrowski A., Bogillo V.I., Shkilev V.P.* // *Langmuir.* -1997. -13, № 5. -P. 936—944.
14. *Bazylevska M.S., Bogillo V.I.* // *Bull. Ukrainian Antarctic Center.* -2002. -4. -P. 173—176.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 08.10.2003

УДК 541.18.043:541.18.048

Г.О. Тураш, Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОКУЛЯЦІЙНОГО СТРУКТУРУВАННЯ В ЛАТЕКСІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Досліджено вплив етонію, водорозчинних полімерів поліакриламідів та поліетиленоксиду на процеси регулювання агрегативної та седиментаційної стійкості латексу полівінілхлориду. Кількісно оцінено вклад

© Г.О. Тураш, Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук, 2005

молекулярної, електростатичної, структурної та гідрофобної складових розклинюючого тиску на енергію парної міжчастинкової взаємодії в латексі ПВХ.

В основі флокуляційного структурування лежать міжчастинкові взаємодії, специфіка яких визначається природою поверхні частинок та властивостями дисперсійного середовища [1]. Проводячи відповідні розрахунки, згідно з модифікованою теорією ДЛФО, енергетичних характеристик парної міжчастинкової взаємодії, можна науково обґрунтувати підбір хімічних добавок з метою регулювання агрегативної та седиментаційної стійкостей дисперсної фази [2].

Полівінілхлорид (ПВХ) завдяки цілому ряду цінних властивостей є одним із найбільш розповсюджених полімерів і знаходить різноманітне застосування в різних галузях промисловості та сільського господарства. Але внаслідок викидів із стічними водами великої кількості полімеру ПВХ виникає проблема його утилізації [3]. Це пов'язано із проблемою очищення водного басейну від шкідливих домішок полімеру ПВХ. Необхідно підібрати такі хімічні добавки, які б впливали на стійкість дисперсної фази ПВХ у воді і в той же час були малотоксичними і використовувались у малій кількості.

В якості об'єкту дослідження нами був взятий синтетичний полімер полівінілхлориду (ПВХ), який являє собою типовий приклад вискодисперсного стану полімерів і одержується методом емульсійної полімеризації. Хімічна формула ПВХ $[-CH_2CHCl-]_n$, ступінь полімеризації (СП) $\sim 100-2500$, густина $\rho = 1.35-1.43 \text{ г/см}^3$ [3].

Агрегативна стійкість синтетичного ПВХ зумовлена існуванням на поверхні часточок адсорбційного шару ПАР — емульгатора. Форма та розмір часточок ПВХ тісно пов'язана з механізмом та фізико-хімічними особливостями процесу емульсійної полімеризації. На поверхні крапель емульсії є стабілізуючі адсорбційні шари емульгатора. Для емульсійного ПВХ в якості емульгатора використовують аніонну ПАР $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Розміри часточок емульсійного ПВХ в основному складають $100-1000 \text{ \AA}$, хоча і є окремі часточки до 1 мкм [4].

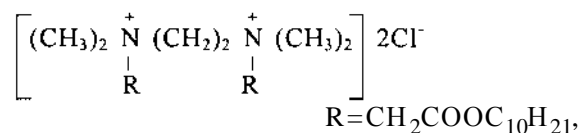
Стійкість суспензії синтетичних порошоків оцінювалась на основі законів оптики мутних середовищ, а саме, здатності суспензії розсіювати падаюче на неї випромінювання. Для цього використовувався концентраційний фотоелектроколориметр КФК-2МП з мікропроцесорною установкою, яка дозволяла налагодити прилад на оптимальний режим роботи.

Для роботи вибирались концентрації твердої фази, при яких оптична густина D не перевищувала значення $2.0-2.5$. Це пов'язано з тим, що при більших значеннях різко зростає похибка у визначенні оптичних параметрів. Таким умовам відповідали значення концентрацій латексу ПВХ, які лежали в діапазоні нижче 10 кг/м^3 , тобто виконувався закон Бугера–Ламберта–Бера для мутних середовищ.

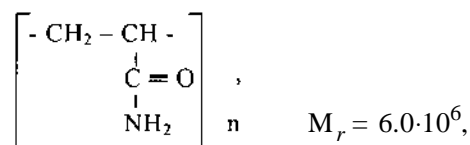
Концентрації добавок змінювались в широких межах — від 0.01 до 0.10 кг/м^3 . Вони вносились в процесі перемішування суспензії з допомогою магнітної мішалки.

В якості хімічних добавок використовувались такі речовини:

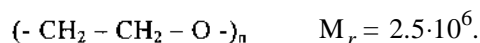
катіон-активна ПАР — бісчетвертинна амонієва сіль, похідна етилендіаміну (етоній)



поліакриламід (ПАА)



поліетиленоксид (ПЕО)



Асоціативну структуру розчину етонію досліджували методом відриву платиного кільця від поверхні розчину:

$$\sigma = \frac{F}{F_0} \sigma_0,$$

де σ_0 — поверхневий натяг води; F , F_0 — сила відриву кільця у випадку розчину і води.

Розрахунок потенціальних кривих парної міжчастинкової взаємодії дозволяє оцінити вплив того чи іншого фізико-хімічного фактору на агрегативні процеси. Виходячи із даних розрахунку, можна з допомогою фізичних та хімічних факторів вибрати оптимальні шляхи регулювання стійкості дисперсних систем.

Будемо виходити з того, що на процес парної міжчастинкової взаємодії впливають, в першу чергу, наступні складові розклинюючого тиску: молекулярно-дисперсійна (U_m), електро-

статична (U_e) та структурна (U_s). Їх розраховували в одиницях теплового руху частинок kT за наступними формулами [5, 6]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \frac{s^2-4}{s^2} \right], \quad (1)$$

де $s = \frac{R}{a} = \frac{h+2a}{a}$; a — радіус часточок; h — найкоротша відстань між поверхнями; A — константа Гамакера.

При $h \geq 20$ нм враховували електромагнітне запізнення:

$$U_m = \frac{Aa}{12h} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + 11.116 h}, \quad (2)$$

де $\lambda = 100$ нм — характеристична довжина хвилі випромінювання суцільного середовища.

$$U_e = 2\pi\epsilon_0 a \phi_0^2 \ln(1 + \exp(-\chi h)), \quad (3)$$

де χ — параметр Дебая подвійного електричного шару (ПЕШ); ϕ_0 — поверхневий адсорбційний потенціал.

$$U_s = \pi a K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (4)$$

де K, l — параметри, що характеризують вплив молекулярної структури приповерхневих шарів на енергію міжчастинкових взаємодій в процесі зближення частинок [7].

В дисперсних системах поряд із молекулярним фактором може суттєво впливати і гідрофобний фактор притягання частинок між собою за рахунок поверхні. Енергію гідрофобного притягання визначали за формулою [8]:

$$U_{ГФ} = -\frac{Ka}{12h}, \quad (5)$$

де K — фактор гідрофобного притягання, рівний 10^{-19} Дж.

Гідрофобне притягання частинок сильно проявляється в латексі ПВХ, що складається із частинок, на поверхні яких чергуються гідрофобні та гідрофільні (де є аніонний емульгатор) ділянки.

Ми провели розрахунок енергетичних параметрів міжчастинкової взаємодії для латексу ПВХ за умови, що часточки ПВХ мають сферичну форму і їх середній радіус $a = 50$ нм.

Як видно із рис. 1 (криві 1, 3, 5), система характеризується енергетичним мінімумом, який забезпечує стабільність утвореного асоціату часточок при відстанях між

поверхнями частинок, що не перевищують 8—10 нм. Величина енергетичного мінімуму та його положення h_{\min} визначаються значеннями параметрів молекулярної, електростатичної та структурної складових [5—7]. Слід зауважити, що структурна складова може впливати, і досить сильно, на відстанях, що не перевищують 5—6 нм.

Як видно з одержаних даних, стабільний асоціат частинок може утворитися при умові ущільнення структури ПЕШ навколо частинок, що досягається використанням електролітів. Взагалі для створення стабільного асоціату необхідно, щоб глибина енергетичного мінімуму була не менше величини декількох kT , яка характеризує енергію теплового руху часточок.

Отже, у випадку дії лише молекулярного фактору притягання, навіть при сильно ущільненій структурі ПЕШ, глибина енергетичного мінімуму невелика (рис. 1, крива 5).

Нейтралізуючи електричний заряд аніонного емульгатора з допомогою катіонної ПАР, ми тим самим гідрофобізуємо повністю або частково поверхню часточок, викликаючи їх гідрофобне притягання.

Основним фактором стабілізації дисперсної фази ПВХ є електростатичний фактор (величина χ) та гідрофільність поверхні (рис. 1). Для утворення стабільного асоціату часточок необхідно провести ущільнення структури ПЕШ,

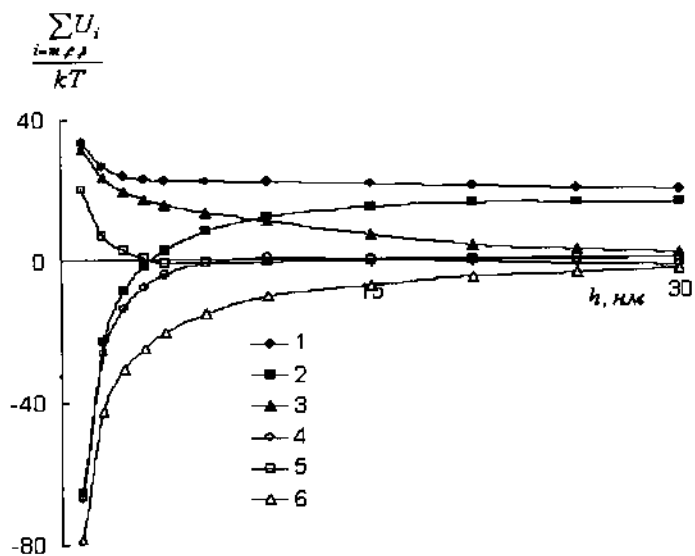


Рис. 1. Залежність енергетичних характеристик міжчастинкової взаємодії водної суспензії ПВХ при наступних параметрах: $A=0.5 \cdot 10^{-20}$ Дж (1, 3, 5); $K_{ГФ}=10^{-19}$ Дж (2, 4, 6); $K=10^6$ н/м²; $l=1$ нм, $\chi=10^7$ м⁻¹ (1, 2); $\chi=10^8$ м⁻¹ (3, 4); $\chi=10^9$ м⁻¹ (5, 6).

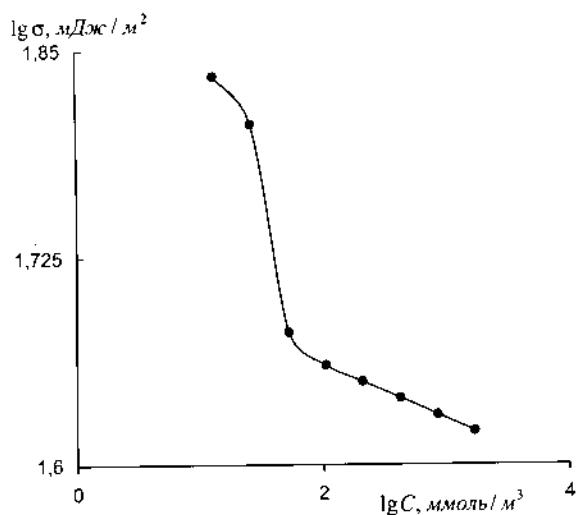


Рис. 2. Залежність величин $\lg\sigma$ від $\lg C$ для водного розчину КПАР етонію.

а також гідрофобізувати поверхню, викликаючи тим самим дію фактору гідрофобного притягання, що вимагає зближення часточок на відстань не більше 25 нм. Якщо ж структура ПЕШ (крива 2) не ущільнена, то стабільний асоціат, навіть при гідрофобізації поверхні, утворюється лише при зближенні поверхонь часточок на відстань, що не перевищує 3 нм.

Отже, одним із суттєвих факторів впливу на стійкість дисперсної фази є введення хімічних добавок, що впливають як на електростатичну, так і на гідрофобну складову розклинюючого тиску. До таких речовин відносяться катіонні ПАР, зокрема етоній, молекулярно-асоціативна структура розчину якого залежить від концентрації (рис. 2). Міцелоутворення в розчині даної ПАР інтенсивно проходить в діапазоні концентрацій >50 ммоль/м³ і завершується утворенням міцелярної структури (критична концентрація міцелоутворення (ККМ) ~ 75 ммоль/м³).

Оцінка дії хімічних добавок на дисперсну фазу ПВХ проводилась, виходячи із величини зміни оптичної густини протягом 10 хв седиментації ($\Delta D = D_0 - D_{10}$, а саме: $\delta D = \Delta D - \Delta D_0$, де ΔD_0 — зміна оптичної густини при відсутності хімічної добавки).

Як видно із рис. 3, крива 1, етоній дестабілізує дисперсну фазу ПВХ. При цьому до ККМ спостерігається ріст дії фактору дестабілізації, з наступним (після ККМ) його послабленням щодо дисперсної фази ПВХ. До ККМ катіони етонію з допомогою електростатичних сил притягання взаємодіють з аніонами адсор-

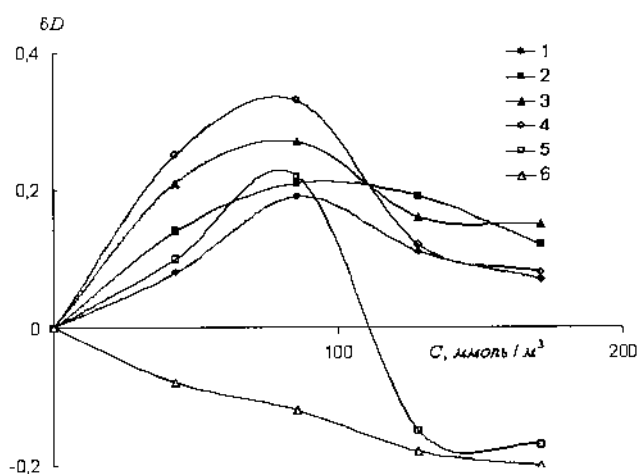


Рис. 3. Залежність зміни величин $\delta D = \Delta D - \Delta D_0$ від концентрації етонію водних суспензій ПВХ (5.0 кг/м³): 1 — етоній; 2 — етоній + ПАА (0.01 кг/м³); 3 — етоній + ПАА (0.025 кг/м³); 4 — етоній + ПАА (0.050 кг/м³); 5 — етоній + ПАА (0.075 кг/м³); 6 — етоній + ПАА (0.1 кг/м³).

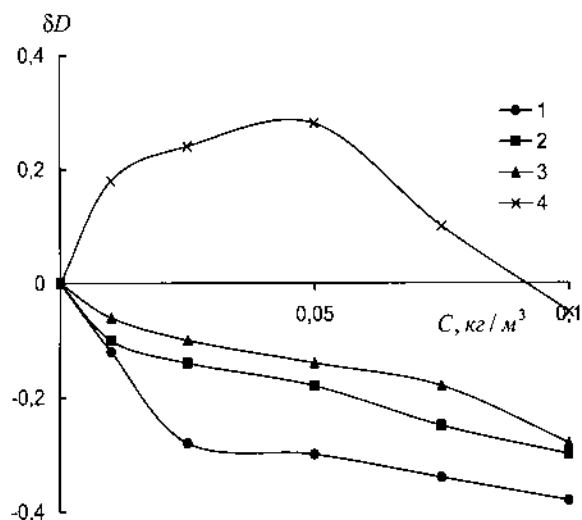


Рис. 4. Залежність зміни величин $\delta D = \Delta D - \Delta D_0$ водної суспензії ПВХ (5.0 кг/м³) від концентрації хімічних добавок: 1 — ПАА; 2 — ПЕО; 3 — ПАА + 0.025 кг/м³ ПЕО; 4 — етоній + ПАА (0.025 кг/м³) + ПЕО (0.025 кг/м³).

бованого емульгатора, нейтралізуючи заряд поверхні з одночасною її гідрофобізацією. Внаслідок цього виникають сприятливі умови для утворення асоціатів часточок ПВХ, що супроводжується їх седиментаційною нестійкістю. Після ККМ з поверхневим емульгатором взаємодіють міцели, які є гідрофілізованими і тому створюють енергетичний бар'єр, що дещо перешкоджає агрегації часточок. Наступне введен-

ня полімеру ПАА при невисоких концентраціях дестабілізує дисперсну фазу за рахунок місткового з'єднання часточок у флокули (криві 2—4), які є седиментаційно нестабільними. В той же час при високих концентраціях ПАА відбувається стабілізація дисперсної фази симбатно концентрації (криві 5, 6).

Полімери ПАА і ПЕО діють як стабілізуючий фактор на дисперсну фазу ПВХ (рис. 4, криві 1, 2). Особливо це стосується ПАА, макромолекули якого, адсорбуючись на часточках ПВХ, створюють гідрофілізований стеричний бар'єр, який перешкоджає агрегації часточок [9]. При спільній дії ПАА та ПЕО стабілізуючий фактор дещо послаблюється, оскільки ПЕО, знижуючи гідродинамічний опір водного середовища, може дещо знижувати стабільність дисперсної фази (крива 3). Попереднє введення етонію приводить до дестабілізації дисперсної фази (крива 4) і сприяє посиленню, за рахунок полімерів, флокуляції з наступною їх седиментацією.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние этония, водорастворимых полимеров полиакриламида и полиэтиленоксида на процессы регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости латекса поливинилхлорида. Дана количественная оценка вклада молекулярной, электростатической, структурной и гидрофоб-

ной составляющих расклинивающего давления на энергию парного межчастичного взаимодействия в латексе поливинилхлорида.

SUMMARY. In this study we have investigated the influence of ethonium, water-soluble polymers of polyacrylamide and polyethylenoxide on the regulative processes of aggregative and sedimentary resistance of latex of polyvinylchloride. It has been evaluated the contribution of molecular, electrostatic, structural and hydrophobic parameters of destruction pressure on the energy of paired interpartial interaction of latex of polyvinylchloride.

1. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -К.: Наук. думка, 1988.
2. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 1989. -**34**, № 2. -С. 151—158.
3. *Лурье Ю.Ю., Соколов В.П.* // Там же, 1967. -**12**, № 6. -С. 657—662.
4. *Лебедев А.К.* Коллоидная химия синтетических латексов. -Л.: Химия, 1976.
5. *Зоннтаг Х., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. -Л.: Химия, 1973.
6. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. -М.: Наука, 1987.
7. *Пашель Г., Кэльдениц Дж., Берг Д., Людвиг П.* // Коллоид. журн. -1986. -**48**, № 6. -С. 1090—1096.
8. *Лу Шао-Цзы* // Там же. -1990. -**52**, № 5. -С. 858—864.
9. *Зоннтаг Х., Гетце Т., Рабинович Я.И.* // Там же. -1987. -**49**, № 2. -С. 249—252.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича
Державне підприємство Науково-дослідний інститут
медико-екологічних проблем, Чернівці

Надійшла 13.11.2003