

УДК 544.72:541.183 + 547.992

**ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ**

Рогатко М.И., Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Макарова Р.А., Невечеря О.И.

Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк

sv-hilko@yandex.ru

Методом механохимического синтеза получены этоксилированные производные гуминовых кислот. Методами кольца Дю Нуи и висячей капли определены тензиометрические и реологические свойства поверхностных слоев нативных и модифицированных производных природных полимеров. Показано увеличение поверхностной активности и реологических характеристик этоксилированных гумированных кислот на границе раздела жидкость-газ по сравнению с немодифицированными формами.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что причиной химических реакций в процессах механосинтеза являются чисто физические явления – разрушения, измельчения и трения. В работах [1-6] показана возможность проведения реакций галогенирования, этерификации, ацилирования, полимеризации, сополимеризации, привитой полимеризации в различных механохимических реакторах типа наковальни Бриджмена, экструдер, вибрационные аппараты, атриторы и др.

Очевидно, что поверхностную активность природных ПАВ – гуминовых соединений можно увеличить путем введения в состав их макромолекул дополнительных функциональных групп. Так, введение в состав гуминовых кислот оксиэтиленовых групп (-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-) позволит получать новые виды ПАВ, совмещающие анионактивные, за счет присут-

ствующих в макромолекулах ГК -COOH и -OH групп, и неионогенные свойства – за счет оксиэтиленовых групп.

Целью работы было проведение реакции этоксилирования гуминовых кислот (ГК) в вибрационном аппарате и исследование коллоидно-химических свойств поверхностных слоев продуктов реакции на границе раздела жидкость-газ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Механохимическую реакцию этоксилирования ГК проводили в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) и NaOH в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu=50$ Гц и амплитуде $A=3,0-5,0$ мм; величина виброускорения ($I=4\pi^2 A\nu^2$) составляла 300-490 м/с².

Гуминовые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией раствором NaOH ($C_{NaOH}=0,1$ н) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:8 и температуре 100 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде ГК осаждением 5 % раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6–7). Промытые гуминовые кислоты сушили в сушильном шкафу при $t=80$ °С до постоянной массы. Растворы гуматов натрия готовили растворением сухих ГК в 0,1 н растворе NaOH.

ИК-спектры записывали на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr (концентрация гуминовых веществ в таблетке составляла 0,5 %).

Количество активных кислых групп (-COOH и -OH) определяли методом потенциометрического титрования. Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы натриевых солей гуминовых кислот (0,05 %) титровали 0,1 н раствором

HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH/\Delta V=f(V_{HCl})$.

Динамическое и равновесное поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов гумата натрия при постоянной (фиксированной) концентрации измеряли методом кольца Дю Нуи (тензиометр TE-1, Lauda, Germany). Ошибка при измерении поверхностного натяжения не превышала $\pm 0,1$ мН/м. Все измерения выполнены при температуре $(20 \pm 0,1)$ °С. Растворы гуматов натрия разных концентраций готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение $72,0 \pm 0,2$ мН/м.

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов ПАВ изучали методом формы висячей капли на тензиометре РАТ-2Р, (SINTERFACE Technologies, Germany). При гармонических осцилляциях капли после достижения адсорбционного равновесия варьировали частоту осцилляции от 0,005 до 1,0 Гц, амплитуда осцилляций была постоянной ($\Delta A \times 100$, %) 5-6 %. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями площади капли анализировали с помощью преобразования Фурье, которое входит в программное обеспечение тензиометра РАТ-2Р. Все измерения были выполнены при температуре $(25 \pm 0,1)$ °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из рисунка 1, в ИК спектрах продуктов механохимической реакции ГК с ПЭГ-6000 появляется полоса поглощения в области 1100 см^{-1} , которая соответствует валентным ν_{C-O} колебаниям эфирной группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в немодифицированном образце гумата натрия (ГН).

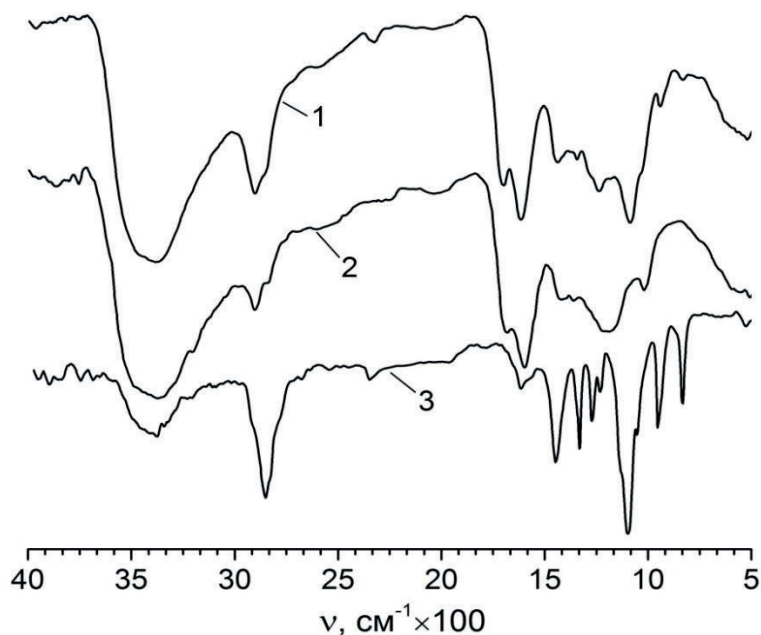


Рис. 1. ИК спектры образцов (в таблетках KBr): 1 – (ГК+ПЭГ-6000 + NaOH), 2 - Исходный образец ГК, 3 – (ПЭГ-6000+ NaOH).

На основании данных ИК-спектроскопии можно полагать, что в результате механохимической реакции происходит введение в структуру макромолекулы ГК оксиэтиленовых групп $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

В результате введения этокси-групп в структуру макромолекул ГК существенно изменяются тензиометрические и реологические свойства их поверхностных слоев. Динамическое поверхностное натяжение водных растворов ПАВ существенно ниже для этоксилированного образца гумата натрия по сравнению с его нативной формой (рис. 2). Как следует из рисунка 3, равновесное поверхностное натяжение этоксилированных производных ГК также ниже, чем у нативных форм на границе раздела жидкость-газ.

Этоксилированный образец ГК проявляет более выраженные реологические свойства поверхностного слоя по сравнению с немодифицированной формой. Согласно данным, приведенным на рисунке 4, поверхностные слои этоксилированных ГК на границе раздела жидкость-газ имеют более организованную структуру: модуль вязкости и фазовый угол их растворов

значительно ниже, чем у немодифицированного образца и снижается с ростом частоты осцилляции капли. Величины модулей вязкоупругости и упругости возрастают при увеличении частоты осцилляции капли, а их значения выше для этоксилированного образца. Это указывает на образование более прочных поверхностных слоев модифицированного образца на границе раздела жидкость-газ.

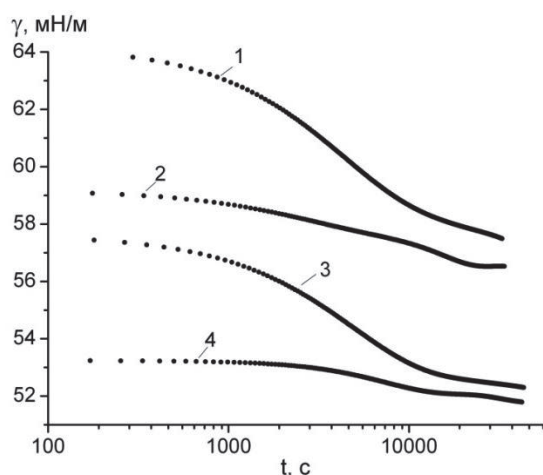


Рис. 2. Изменение динамического поверхностного натяжения (γ) от времени. C , %: 0,1 (1, 2) и 1,0 (3, 4,) для нативного гумата натрия (1, 3) и этоксилированного производного (2, 4).

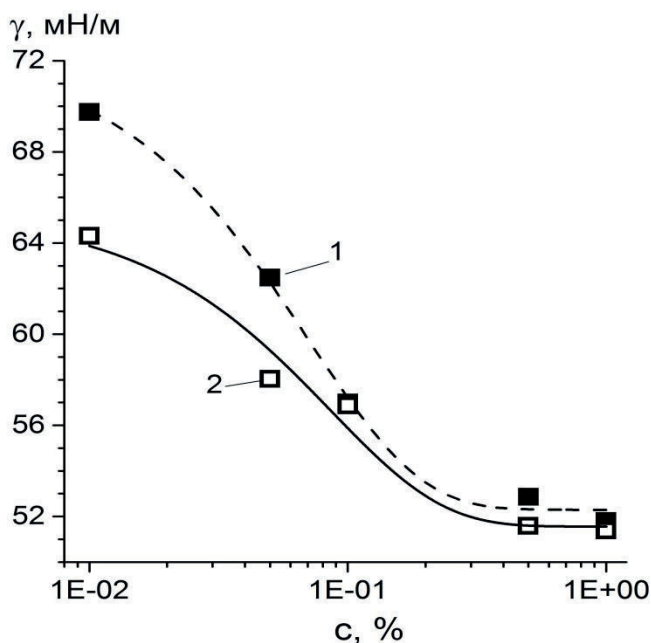


Рис. 3. Изменение равновесного поверхностного натяжения от концентрации растворов нативного гумата натрия (1) и его этоксилированного производного (2).

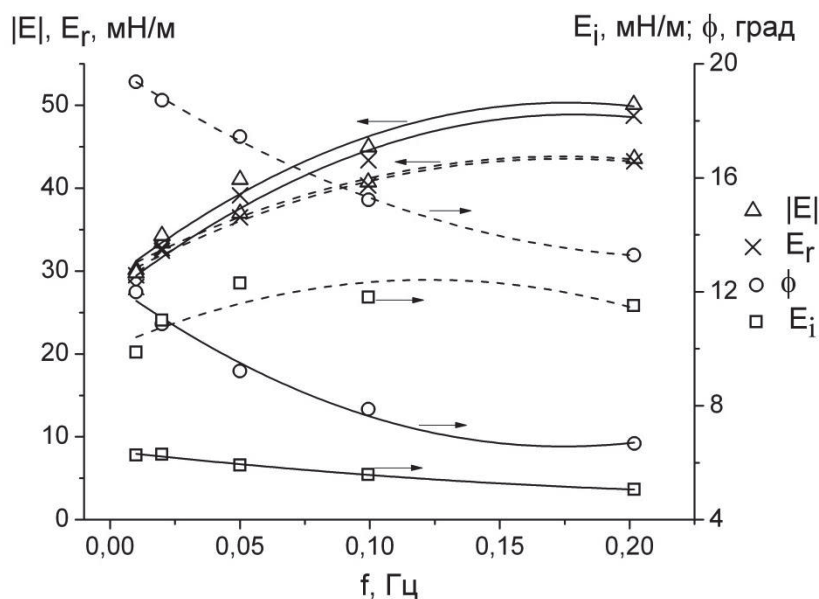


Рис. 4. Изменение величин модулей вязкоупругости ($|E|$), упругости (E_r), вязкости (E_i) и фазового угла (ϕ) от частоты осцилляции площади капли (f). Линии – этоксилированный образец соли ГК, пунктирные линии – немодифицированный образец соли ГК.

В химических реакциях присоединение оксиэтиленовых групп может происходить по $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ группам. При механохимических реакциях с участием гуминовых соединений происходят химические процессы деструкции органического вещества, которые связаны с разрывом наиболее слабых $C-O$ связей в кислородных мостиках, разрывом различного рода $C-C$ связей (алифатические мостики, связи между ароматическими кольцами, алифатические боковые цепи и др.).

По данным потенциометрического титрования в продуктах этоксилированных ГК снижается количество $-COOH$ групп (таблица, рис. 5), что может указывать на участие этих групп в механосинтезе этоксилированных производных ГК.

Таким образом, в результате реакции механохимического этоксилирования природных полимеров на основе гуминовых кислот получены их производные с более выраженными поверхностно-активными и реологическими характеристиками, которые могут найти применение в дисперсных системах различного назначения.

Таблица. Количество активных карбоксильных групп в образцах ГК (Q).

Образец	Q, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
ГК (исходный)	3,2	3,2
ГК + ПЭГ-6000	3,2	2,4

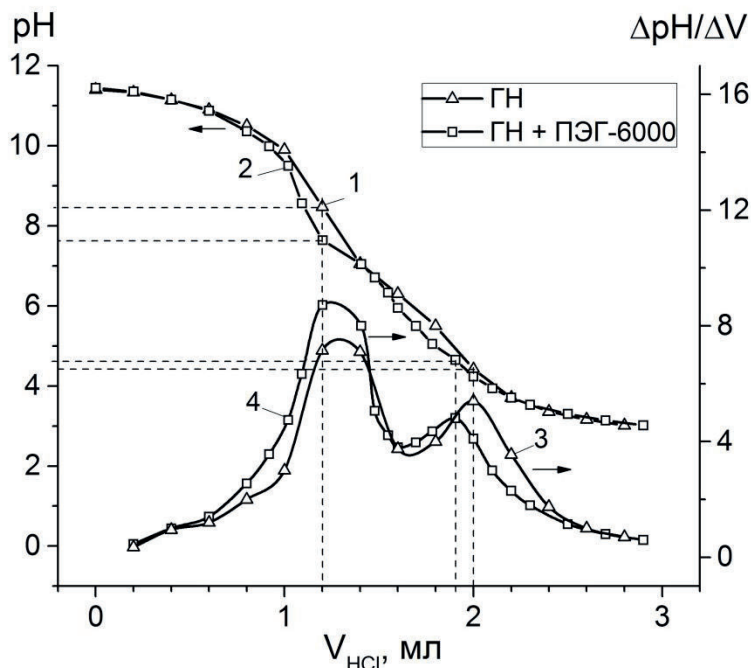


Рис. 5. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) кривые потенциометрического титрования исходного образца соли ГК, (1, 3) и этоксилированного образца соли ГК (2, 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев В.В. /Использование механохимии в создании «сухих» технологических процессов/ Сорос. образоват. журнал. 1997. №12. С.48-52.
2. Болдырев В.В. /Механохимия и механохимическая активация твердых веществ/ Успехи химии. 2006. Т.75, №3. С.203-216.
3. James S. L., Friscic T. /Mechanochemistry: fundamentals and applications in synthesis/ Chem. Commun. 2013. V.49. P.5349-5350.
4. Чуев В.П., Лягина Л.А., Болдырев В.В. /Реакция ацилирования первичных ароматических аминов в условиях механохимического синтеза/ ДАН СССР. 1990. Т.315, №4. С.916-920.

5. *Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ворсина И.А.*
/Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием/ Успехи химии. 2010. Т.79. №3. С.218-233.
6. *Блехман И.И.* Что может вибрация. О «вибрационной механике» и вибрационной технике. М.: Наука, 1988. 208 с.