

УДК 541.115

Профессор С.И. Нифталиев, доцент Л.В. Лыгина,
доцент Ю.С. Перегудов, аспирант Л.А. Прокофьева
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра неорганической химии и химической
технологии, тел. (473) 255-38-87

Термохимические исследования гидрофобного взаимодействия в системе вода — ПАВ — наполнитель

Проведены калориметрические исследования тепловых эффектов взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей на основе природного и химически осажденного мела с водой. Показано, что энтальпия взаимодействия и время процесса зависят от количества и природы гидрофобного агента. Определен наполнитель, который в меньшей степени взаимодействует с водой.

Calorimetric researches of thermal effects of interaction of waterproof carbonate fillers on the basis of the natural and chemically besieged chalk with water are carried out. It is shown that the enthalpiya of interaction and time of process depend on quantity and the nature of the waterproof agent. The filler a lesser extent cooperates with water is defined.

Ключевые слова: гидрофобный карбонатный наполнитель, мел химически осажденный.

Для улучшения эксплуатационных характеристик строительных и лакокрасочных материалов, сохранения устойчивости покрытий к атмосферным воздействиям и технологических параметров переработки полимеров широко используются гидрофобные наполнители. Модифицирование поверхности с помощью ПАВ позволяет качественно менять характер контактного взаимодействия воды с твердым телом. В связи с этим представляет интерес изучение взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей с водой.

Объектами исследования являлись карбонатные гидрофобные наполнители марок Hydrocal-2 — натуральный измельченный кальцит, полученный из известняка, и Omyacarb 1T-КА — природный тонкоизмельченный карбонат кальция на основе белого мрамора (производство Турция), обработанные стеариновой кислотой ($\omega = 1\%$). Также в исследовании использовались образцы наполнителей на основе мела химического осажденного (МХО), полученного как побочный продукт при производстве нитроаммофоски (ОАО «Минудобрения» г. Россошь, Воронежская область). В качестве гидрофобизирующих агентов МХО использовались кислоты

стеариновая ($\omega = 1, 2; 3; 5\%$), пальмитиновая ($\omega = 1\%$), олеиновая ($\omega = 1\%$) и стеарат цинка ($\omega = 1\%$).

В работе использовался калориметрический метод, который является весьма информативным при изучении процессов в водных системах [1]. Исследования проводились на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К [2]. Методика эксперимента заключалась в следующем. В калориметрический стакан помещали 50 см³ воды, а в лодочку, плавающую на поверхности, 0,5 г гидрофобного наполнителя. После термостатирования в течение 24 ч наполнитель и вода смешивались и регистрировались тепловые эффекты их взаимодействия. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2 %. Получены термокинетические кривые, представляющие собой энергию процесса как функцию от времени $W = f(\tau)$ с ярко выраженным максимумом (рис. 1).

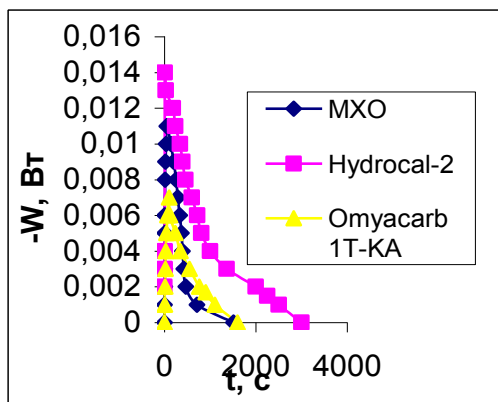


Рис. 1. Термокинетические кривые взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей с водой

Время достижения максимума тепловыделения (теплопоглощения) возрастает в следующей последовательности наполнителей с массовой долей гидрофобного агента 1 %: $\text{MXO}((\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Zn}) < \text{Hydrocal-2} < \text{MXO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) < \text{MXO}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}) < \text{MXO}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}) < \text{Omyacarb 1T-KA}$. Общее время процесса увеличивается в другой последовательности наполнителей: $\text{MXO}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) < \text{Omyacarb 1T-KA} < \text{MXO}((\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Zn}) < \text{Hydrocal-2} < \text{MXO}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}) < \text{MXO}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH})$. Самое большое время взаимодействия с водой наблюдается для образцов наполнителей на основе MXO, обработанного $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, 53 и 65 мин (таблица).

Установлено, что взаимодействие с водой наполнителей Hydrocal-2, Omyacarb 1T-KA, MXO с массовыми долями стеариновой кислоты 1, 2, 3, 5 % и стеарата цинка 1 % сопровождается выделением тепла, а MXO, модифицированный пальмитиновой и олеиновой кислотой, — поглощением. При увеличении массовой доли $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ в MXO с 1 до 2 % тепловой эффект резко увеличивается, затем происходит уменьшение его значения с 3 до 5 %. При смешении полярного дисперсного мела с $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ происходит образование адсорбционных слоев, в которых полярные группы –COOH расположены на поверхности твердой фазы, а углеводородные цепи находятся в слое стеариновой кислоты [3]. С ростом массовой доли $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ образуются плотные адсорбционные слои, существенно меняющие свойства поверхности карбоната кальция.

Результаты калориметрических измерений

Наполнитель ПАВ	Мас- совая доля ПАВ в напо- лни- теле, %	Время дости- жения макси- мума тепло- выде- ления, с	Об- щее вре- мя про- цес- са, с	Эн- таль- пия про- цесса, Дж/г
MXO $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	- 1	65	3900	485
MXO $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	- 1	50	3200	359
MXO $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Zn}$	- 1	9	1890	-128
Hydrocal-2 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	- 1	17	3000	-374
Omyacarb 1T-KA $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	- 1	73	1600	-179
MXO $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	- 1	44	1500	-114
MXO $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	- 2	134	4300	-1258
MXO $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	- 3	108	3600	-880
MXO $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	- 5	137	3640	-807

При ω стеариновой кислоты 2, 3, 5 % на поверхности мела, уже покрытой монослоем, начинается образование противоположно ориентированного второго слоя, т.е. углеводородные радикалы $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ориентированы к таким же радикалам, а полярные группы находятся в воде. Увеличение полярных групп –COOH приводит к росту числа их взаимодействия с водой, что сопровождается выделением тепла.

Суммарный тепловой эффект взаимодействия ($\Delta_m H_{298}$) наполнителей с водой складывается из тепловых эффектов нескольких параллельно протекающих процессов: растворения, гидратации, взаимодействия частиц с водой и энергетической составляющей того, что гидрофобные частицы наполнителей в растворителе нарушают образуемую молекулами воды пространственную сетку прочных водородных связей и др.

Было проведено калориметрическое измерение теплового эффекта взаимодействия

негидрофобного карбоната кальция с водой, значение которого было сравнимо с погрешностью прибора. Поэтому величиной вклада этого взаимодействия в суммарный эффект можно пренебречь.

Причиной гидрофобного взаимодействия является большая энергия водородной связи между молекулами воды, которая превосходит энергию их взаимодействия с неполярными молекулами жирных кислот. Термодинамическая невыгодность контакта воды с жирными кислотами и обуславливает сильное притяжение их молекул друг к другу. Внедрение неполярной молекулы ПАВ в воду невозможно без нарушения образуемой молекулами воды пространственной сетки прочных водородных связей. Для этого требуется значительная затрата работы, т.е. повышается свободная энергия системы. В результате неполярные молекулы жирных кислот в воде начинают притягиваться, поскольку при их сближении термодинамически невыгодный контакт с водой в той или иной степени устраняется, и свободная энергия системы понижается [4].

На энтальпию взаимодействия наполнителя с водой влияет природа ПАВ: молярная масса, строение молекулы, плотность, температура плавления, растворимость в воде и т.д. Как видно из рис. 2, с увеличением молярной массы гидрофобного агента энтальпия процесса уменьшается. При этом наблюдается переход из эндотермической области в экзотермическую. Поглощение тепла можно объяснить тем, что олеиновая и пальмитиновая кислота образует более плотные слои, которые полностью экранируют поверхность мела, а также что их молекулы разупорядочивают структурированную воду в большей степени, чем стеариновая кислота и стеарат цинка. С уменьшением величины ($\Delta_m H_{298}$) гидрофобность понижается. Высшее значение гидрофобности проявляется у пальмитиновой кислоты, так как она имеет самую маленькую молярную массу 256 г/моль, а меньшее – у стеарата цинка (молярная масса 632 г/моль).

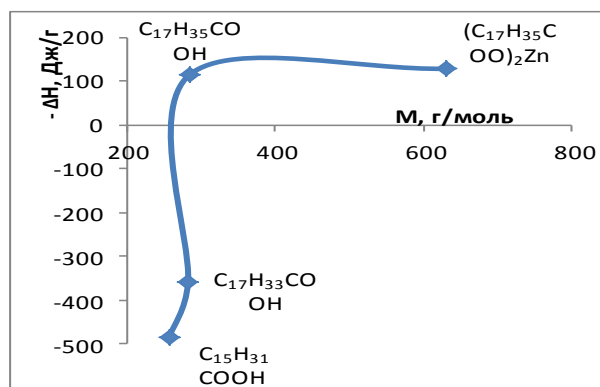


Рис. 2. Зависимость энтальпии процесса от молярной массы гидрофобного агента

Строение молекул насыщенных и ненасыщенных жирных кислот также должно влиять на величину ($\Delta_m H_{298}$). В молекуле стеариновой кислоты двойные связи между соседними атомами углерода отсутствуют, что является следствием подвижности углеводородной цепи. Молекула стеариновой кислоты может вытянуться в ленту, а может свернуться в компактный клубок. В молекуле олеиновой кислоты имеется одна двойная связь, что заметно влияет на ее форму (рис.3). Поскольку свободное вращение вокруг двойной связи невозможно, углеводородная цепь менее подвижна, чем цепь молекулы стеариновой кислоты и не может скручиваться в клубок [5]. Это говорит о том, что олеиновая кислота наиболее плотно прилегает к частице мела и препятствует взаимодействию воды с ней. Различная структура молекул жирных кислот образует разные по величине и плотности поверхностные слои на частицах карбоната кальция.

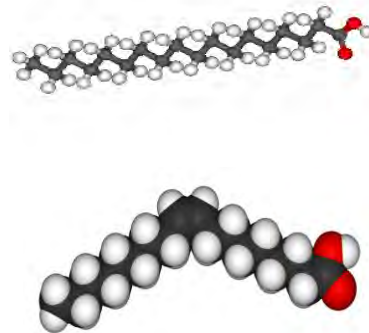


Рис. 3. Структурные формулы стеариновой и олеиновой кислот

Проведенные калориметрические исследования показали, что природа мела и гидрофобного агента влияют на величину и знак энтальпии процесса взаимодействия наполнителя с водой. Мел синтетического происхождения (МХО), обработанный ПАВ, по величине ($\Delta_m H_{298}$), меньше взаимодействует с водой, чем мел природного происхождения (Hydrocal-2, Отуасcarb 1Т-КА) (таблица), что позволяет его использовать в качестве дешевого гидрофобного наполнителя, превосходящего по водоотталкивающим свойствам природные аналоги.

Химическое модифицирование поверхности карбонатного наполнителя за счет введения в систему ПАВ изменяет характер взаимодействия на межфазной поверхности. В зависимости от природы и количества ПАВ возможна частичная или полная гидрофобизация наполнителей. Регулирование гидрофобности позволяет управлять свойствами поверхностей и дисперсных систем, что широко используется во многих областях техники и технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копылова, В.Д. Энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония с аминокислотами в водных растворах [Текст] / В.Д. Копылова, Ю.С. Перегудов, А.В. Астапов // Журн. физ. химии. - 2007. - Т.81. - № 5. - С. 848-851.
2. Амелин, А.Н. Калориметрия ионообменных процессов [Текст] / А.Н. Амелин, Ю.А. Лейкин. - Воронеж: ВГУ, 1991. - 103 с.
3. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. - М.: Высш. шк., 2004. - 445 с.
4. Пчелин, В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах [Текст] / В.А. Пчелин. - М.: Знание, 1976. - 64 с.
5. Эткинс, П. Молекулы [Текст] / П. Эткинс. - М.: Мир, 1991. - 216 с.