

## ИЗУЧЕНИЕ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ГИПАНА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА (III) В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА

С. В. Паховчишин, В. В. Манк, Н. Н. Круглицкий, А. М. Красницкая,  
Н. Х. Титоренко, И. Ю. Харив

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) широко применяется для регулирования технологических параметров промывочных жидкостей [1—7]. В зависимости от содержания в дисперсии гипана может оказывать как флокулирующее, так и стабилизирующее действие. Флокулирующую способность полимера усиливают добавкой к промывочной жидкости сернокислого железа (III) [1]. В литературе имеется мало сведений о процессах структурообразования и флокуляции. Механизм совместного действия полиэлектролитов и солей поливалентных металлов практически не изучен. В связи с этим нами исследовано влияние сернокислого железа (III) на агрегативную устойчивость и другие коллоидно-химические свойства водных дисперсий монтмориллонита и гипана, которые составляют основу ферроакриловых промывочных жидкостей. Натриевую форму монтмориллонита готовили из природного черкасского монтмориллонита по методике, приведенной в [2, 8]. Гипан получен омылением полиакрилонитрила водным раствором щелочи при соотношении реагентов 2,5 : 1 [3]. Использовали исходный 8 %-ный раствор гипана и сернокислое железо (III) марки «ч. д. а.».

Агрегативную устойчивость приготовленных дисперсий монтмориллонита с добавками исследовали с помощью турбидиметрического метода. Оптическую плотность дисперсий измеряли через 1 мин после введения реагента на приборе ФЭК-56М при длине волны проходящего света 540 нм. Фактор устойчивости  $W$  по Фуксу рассчитывали из уравнения [9, 10]

$$\lg W = \lg \frac{K' C_s^2}{2,303} + \lg \frac{dt}{dD},$$

где  $C_s$  — концентрация частиц в единице объема;  $K'$  — постоянная процесса быстрой коагуляции;  $t$  — время,  $D$  — оптическая плотность суспензии.

Электрокинетические измерения проводили на электрофоретической установке методом подвижной границы [10]. Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронном микроскопе УЭМВ-100 с разрешающей способностью 10 Å. Препараты готовили методом реплик [3]. Структурно-механические характеристики измеряли с помощью прибора Вейлера—Ребиндера с автоматической записью кривой деформация — время [11]. Комплексный термический анализ проведен на дериватографе ОД-102. Скорость нагрева 10 град/мин. ИК-спектры пленок образцов снимали на спектрометре «Перкин—Эльмер-325».

Известно [1—3], что для создания малоглинистых промывочных жидкостей достаточно 5—6 %-ной добавки натриевого монтмориллонита. При введении в эту дисперсию гипана отмечается рост величин модулей быстрой  $E_1$  и медленной  $E_2$  упругой деформации, предельного статического напряжения сдвига  $P_{k1}$  и наибольшей вязкости  $\eta_1$  практически неразрушенной структуры (таблица). Это свидетельствует об упрочнении коагуляционной структуры дисперсий. Дальнейшее увеличение концентрации полимера в этой смеси приводит к резкому снижению структурно-механических величин. Введение сернокислого железа (III) или его смеси с гипаном в дисперсию монтмориллонита приводит к резкому уменьшению всех прочностных характеристик системы.

Для выяснения роли электрического фактора в устойчивости водных дисперсий монтмориллонита была измерена скорость электрокине-

тической подвижности частиц глины и сернокислого железа (III). На основании полученных данных вычислены значения  $\zeta$ -потенциала и фактора устойчивости. Изменение этих двух параметров от величины добавки реагентов коррелирует между собой (рис. 1).

При содержании гипана 0,4—0,6 % или сернокислого железа (III) 0,08—0,15 % наблюдается резкое уменьшение величины  $\zeta$ -потенциала

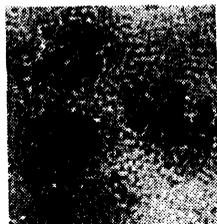
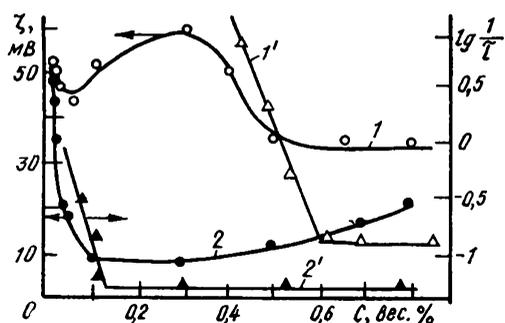


Рис. 1. Влияние гипана (1) и сернокислого железа (III) (2) на электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) и фактор агрегативной устойчивости 5 %-ных водных дисперсий монтмориллонита.

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок монтмориллонита, обработанного гипаном и сернокислым железом (III).

и фактора устойчивости. Выше указанных концентраций эти параметры изменяются незначительно. Таким образом, падение агрегативной устойчивости дисперсий монтмориллонита при введении в них гипана или сернокислого железа (III) обусловлено уменьшением величины  $\zeta$ -

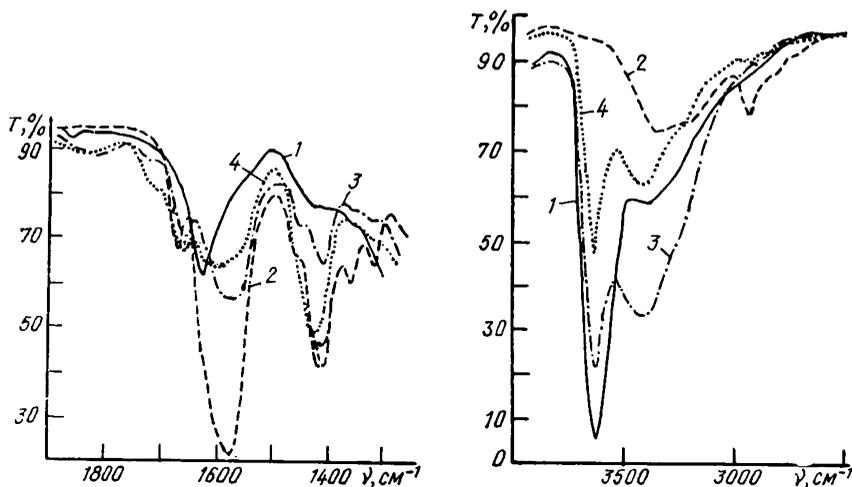


Рис. 3. ИК-спектры натриевого монтмориллонита (1), гипана (2), монтмориллонита, обработанного гипаном (3), а также гипаном и сернокислым железом (4).

Рис. 4. ИК-спектры исходного натриевого монтмориллонита, высушенного в вакууме ( $2 \cdot 10^{-2}$  гПа) при температуре 333 К (1), воздушно-сухого (3) и обработанного гипаном, высушенного в вакууме ( $2 \cdot 10^{-2}$  гПа) при температуре 333 К (2), и воздушно-сухого (4).

тениала при сохранении отрицательного заряда частиц. Этот вывод подтверждается электронно-микроскопическими снимками (рис. 2) дисперсий монтмориллонита, обработанного смесью 0,5 %-ного гипана и 0,5 %-ного сернокислого железа (III). Такая обработка дисперсий приводит к образованию плотных флокул. Эти агрегаты могут быть легко удалены из дисперсий, что очень важно при очистке промывочных жидкостей.

Для выяснения механизма взаимодействия гипана с монтморилло-нитом в присутствии сернокислого железа (III) были исследованы ИК-спектры полученных образцов. В ИК-спектре высушенной пленки гипана видны интенсивные полосы поглощения, соответствующие при 3357, 3200, 1670, 1520, 1410  $\text{см}^{-1}$  колебаниям  $\text{NH}_2$ -,  $\text{C}=\text{O}$ - и  $\text{COO}$ -групп. Полоса валентных колебаний нитрильных групп ( $2300 \text{ см}^{-1}$ ) не проявляется, а полоса деформационных колебаний этих групп ( $1700 \text{ см}^{-1}$ ) появляется в спектре дисперсии монтмориллонита, обработанного гипаном. При добавке сернокислого железа (III) она становится более интенсивной и смещается на  $10 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область. Полоса валентных колебаний  $\text{COO}$ -групп расщепляется при этом в дублет 1572 и  $1682 \text{ см}^{-1}$ . Появление низкочастотной составляющей дублета ( $1572 \text{ см}^{-1}$ ) в модифицированном монтмориллоните указывает на присутствие карбоксильных групп макромолекул, испытывающих в результате адсорбции на поверхности минерала большее возмущение, чем в исходном полимере. Смещение полосы  $\text{C}=\text{O}$  в низкочастотную область на  $10 \text{ см}^{-1}$  также свидетельствует о взаимодействии макромолекул с активными центрами поверхности частиц монтмориллонита. Из сравнения спектров монтмориллонита с гипаном без добавки и с добавкой

**Структурно-механические свойства 5 %-ных суспензий монтмориллонита, обработанных гипаном и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$**

Концентрация, мас. %	$E_1 \cdot 10^{-3}$ , н/м <sup>2</sup>	$E_2 \cdot 10^{-3}$ , н/м <sup>2</sup>	$P_{R_1}$ , н/м <sup>2</sup>	$\eta_1 \cdot 10^{-5}$ , сП
Гипан				
—	24,1	23,0	8,5	28,1
0,005	17,3	15,0	4,0	19,6
0,01	38,7	80,4	2,05	16,1
0,05	11,0	20,6	1,5	5,7
0,30	2,9	7,5	1,6	4,0
0,50	8,0	16,6	1,7	4,6
0,70	5,0	7,5	2,0	0,4
1,00	2,5	5,0	3,0	5,0
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$				
0,01	10,2	40,0	1,8	3,4
0,05	16,7	45,5	2,0	3,7
0,1	18,3	20,1	1,0	2,0
0,3	4,6	20,5	0,05	0,9
0,5	3,4	15,0	0,06	0,3
0,7	5,0	22,1	0,72	0,3
1,0	16,1	31,0	1,4	0,6
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{гипан}$				
0,005	7,0	24,1	4,1	15,1
0,05	20,5	50,0	3,0	5,0
0,5	2,5	13,0	1,6	0,2

сернокислого железа (III) (рис. 3) следует, что присутствие соли железа в смеси приводит к росту интенсивности полосы карбоксильных групп при  $1580 \text{ см}^{-1}$ , смещенной в низкочастотную область в результате образования прочной связи между полимером и поверхностью минеральных частиц. Это свидетельствует об увеличении количества адсорбированного полимера на поверхности частиц минерала в присутствии соли железа.

Область ОН-валентных колебаний воды воздушно-сухих образцов исходного и модифицированного гипаном натриевого монтмориллонита показана на рис. 4. Из сравнения спектров исходного и модифицированного полиэлектролитом монтмориллонита видно, что введение ги-

лана в дисперсию глинистого минерала приводит к существенному уменьшению относительной интенсивности \* полосы валентных колебаний адсорбированных молекул воды при  $3400\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что в результате адсорбции монтмориллонитом макромолекул гипана происходит вытеснение молекул адсорбированной воды с активных центров минерала. На снижение количества адсорбированной воды в модифицированных гипаном дисперсиях монтмориллонита указывает также уменьшение межплоскостных расстояний с 12,6 до  $10,7\text{ \AA}$ .

Наличие низкочастотной составляющей дублета асимметричных колебаний  $\text{COO}$ -групп свидетельствует о наличии карбоксильных ионов, участвующих в более сильной, чем для натриевой формы, ионной связи. Катионами, способными замещать ионы натрия в карбоксильных группах макромолекул гипана, могут быть polyvalentные ионы, находящиеся на поверхности глинистых частичек. Уменьшение интенсивности частот  $1675\text{ см}^{-1}$  и появление новой частоты  $1325\text{ см}^{-1}$  говорит также об образовании донорно-акцепторной связи между карбоксильными группами полимера и ионами металлов на поверхности монтмориллонита [12].

Кроме указанного механизма хемосорбционного взаимодействия полимера с глинистым минералом фиксация макромолекул на поверхности частиц возможна и за счет образования водородных связей между неподеленной электронной парой атома кислорода карбоксильной группы и протонодонорными группами поверхности глинистого минерала (поверхностные гидроксильные группы, молекулы адсорбированной воды,  $\text{OH}$ -группы хемосорбированного полимера).

Таким образом, на основании исследования коллоидно-химических свойств дисперсий монтмориллонита и гипана в присутствии сернистого железа (III) сделан вывод о том, что хемосорбция макромолекул гипана на глинистом минерале осуществляется благодаря образованию поверхностных координационных соединений, возникающих в результате электростатического взаимодействия акриламидных и карбоксильных групп с ионами поверхности монтмориллонита. Это взаимодействие усиливается в присутствии солей железа.

1. Ферроакриловый буровой раствор с низким содержанием твердой фазы / И. Ю. Харин, П. Х. Титоренко, Л. И. Сивец и др.—Нефтяное хозяйство, 1980, № 4, 8, с. 25—28.
2. Третинник В. Ю. Повышение устойчивости монтмориллонитовых и палыгорскитовых суспензий.—В кн.: Бентонитовые глины Чехословакии и Украины. Киев: Наук. думка, 1966, с. 118—127.
3. Атакуэниева Х., Сатаев И. К., Ахмедов К. С. Стабилизация минерализованных ангерских глинистых растворов полиэлектролитами.—Изв. вузов. Нефть и газ, 1974, № 6, с. 15—19.
4. О механизме взаимодействия бентонитовых глин с добавками полиэлектролита К-4 / В. М. Витюгин, Э. А. Губер, Т. Н. Сомова, Т. А. Хабис.—Журн. прикл. химии, 1980, 53, № 9, с. 1941—1946.
5. Соломченко Н. Я., Кочеткова Е. И., Соколова Н. П. Исследование стабилизирующего и флокулирующего действия акриловых сополимеров.—Коллоид. журн., 1981, 43, № 2, с. 371—374.
6. Влияние полиэлектролита на электрокинетические свойства гомоионных форм монтмориллонита / Ф. Д. Овчаренко, К. С. Ахмедов, Г. Г. Бойко, О. Л. Алексеев.—Коллоид. журн., 1974, 36, № 5, с. 895—898.
7. Паховчишин С. В., Круглицкий Н. Н. Изучение устойчивости водных дисперсий глинистых минералов и кремнезема.—Укр. хим. журн., 1979, 45, № 6, с. 531—534.
8. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.—Киев: Наук. думка, 1975.—351 с.
9. Круглицкий Н. Н., Паховчишин С. В., Гриценко В. Ф. Устойчивость дисперсий палыгорскита в кислых и щелочных средах.—Укр. хим. журн., 1976, 42, № 4, с. 370—373.
10. Паховчишин С. В., Круглицкий Н. Н., Гриценко В. Ф. Электрокинетические свойства и агрегативная устойчивость силикатных дисперсий.—Физ.-хим. механика дисперсных систем, 1978, вып. 10, с. 121—134.

\* При оценке относительной интенсивности в качестве стандарта выбрана полоса поглощения структурных гидроксильных групп ( $3612\text{ см}^{-1}$ ).

11. Паховчишин С. В., Гриценко В. Ф. Влияние рН среды и электролитов на структурообразование тиксотропных дисперсий аэросила.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 5, с. 495—500.
12. Carrol D., Starkey C. H. Reactivity of clay mineral with acids and alcalis.— Clay and Clay minerals, 1971, 19, N 5, p. 321—333.

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

Поступила  
1 февраля 1982 г.

УДК 541.12.038.2

## КОРРЕЛЯЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КЕТОНОВ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Р. Г. Макитра, Л. И. Мельдер, Я. Н. Пирог, А. В. Эббер

Для определения предельных коэффициентов активности веществ в растворах в зависимости от свойств растворителя и априорного прогнозирования коэффициентов распределения между несмешивающимися растворителями и водой используются различные теоретические [1, 2] и полуэмпирические [3, 4] подходы. Например, для описания растворов неэлектролитов без специфического взаимодействия использовали теорию регулярных растворов [5, 6], которая наиболее применима в углеводородных системах.

В случае растворов с полярными компонентами и сложным характером межмолекулярных взаимодействий для корреляции коэффициентов активности (или коэффициентов распределения) со свойствами растворителей распространение получили полуэмпирические, так называемые экстратермодинамические зависимости, охватывающие различные виды взаимодействия в растворах. Они основаны на принципе линейности свободных энергий и имеют вид полипараметрических линейных уравнений.

Т а б л и ц а 1  
Свойства растворителей

Растворитель	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$\delta^2$	$B$	$E$
<i>n</i> -Гексан	0,2989	0,185	0,054	0	0
<i>n</i> -Гептан	0,2358	0,191	0,056	0	0
<i>n</i> -Октан	0,2411	0,194	0,057	0	0
<i>n</i> -Гексадекан	0,2596	0,206	0,102	0	0
Циклогексан	0,2563	0,203	0,068	0	0
CCl <sub>4</sub>	0,2742	0,225	0,076	0	0
Хлороформ	0,2653	0,359	0,088	14	3,3
Дихлорэтан	0,2661	0,431	0,108	40	0
Хлоргексан	0,2528	0,405	0,071	59*	0
Хлорбензол	0,3064	0,377	0,087	38	0
Бромбензол	0,3232	0,373	0,096	40	0
Бензол	0,2946	0,231	0,085	48	2,1
Толуол	0,2926	0,238	0,080	58	1,3
<i>o</i> -Ксилол	0,2968	0,265	0,081	68	1,0
<i>m</i> -Ксилол	0,2921	0,239	0,077	68	1,0
<i>p</i> -Ксилол	0,2920	0,229	0,077	68	1,0
Этилбензол	0,2921	0,238	0,078	58	1,0
Кумол	0,2399	0,239	0,074	56	1,2
Мезитилен	0,2938	0,231	0,077	77	0,8

\* Величина для *n*-бутилхлорида.