

УДК 544.344

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВСАЛИВАНИЯ В СИСТЕМАХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА–ОКСИЭТИЛИРОВАННОЕ ПАВ–ВОДА

© 2019 г. А. М. Елохов<sup>a,b,\*</sup>, О. С. Кудряшова<sup>b</sup>, А. Е. Леснов<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия

<sup>b</sup> Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, Россия

<sup>c</sup> Пермский государственный аграрно-технологический университет им. Д.Н. Прянишникова, 614990, Пермь, Россия

<sup>d</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, 614013, Пермь, Россия

\*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 05.03.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Установлены закономерности трансформации фазовых областей систем неорганическая кислота–оксиэтилированное ПАВ–вода. Показано, что всаливающее действие неорганических кислот уменьшается с ростом абсолютного значения энергии гидратации аниона. Изучена растворимость в системе борная кислота–смесь оксиэтилированных нонилфенолов–вода в интервале температур 25–75°C.

**Ключевые слова:** топологическая трансформация расслаивающихся систем, оксиэтилированные ПАВ, всаливание

**DOI:** 10.1134/S004445371909005X

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и водорастворимые полимеры активно используются в методах экстракционного концентрирования веществ различной природы [1–3]. Известно, что неорганические кислоты, необходимые для реализации анионообменного механизма экстракции в системах на основе оксиэтилированных ПАВ [4–6] и полиэтиленгликолей [7] оказывают всаливающее действие, приводящее к гомогенизации расслаивающихся смесей в результате протонирования оксиэтиленового фрагмента. В работах [8–10] показано, что введение серной и хлороводородной кислоты приводит к росту температуры помутнения вследствие образования оксониевых соединений между ионом гидроксония и атомами кислорода оксиэтиленовых фрагментов ПАВ. В работе [11] показано, что анионы кислот оказывают высаливающее действие в отношении триблоксополимеров оксида этилена и пропилена, однако определяющим является действие иона гидроксония. Настоящая работа посвящена изучению влияния природы неорганической кислоты на закономерности всаливания оксиэтилированных нонилфенолов и трансформации фазовых областей в системах неорганическая кислота–оксиэтилированное ПАВ–вода с изменением температуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована смесь оксиэтилированных нонилфенолов ( $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$ ,  $n = 12$  для неонола АФ-9-12 и  $n = 6$  для неонола АФ-9-6, ТУ 2483-077-05766801-98) с массовой долей неонола АФ-9-12 равной 50% (далее Н-9-11) и неорганические кислоты (борная, хлороводородная, серная, фосфорная и хлорная) квалификации “ч.д.а.”

Растворимость в системе  $H_3BO_3$ –смесь неонолов–вода изучена визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений в интервале 25–90°C. Границы области расслаивания определены визуально-политермическим методом. Запаянные ампулы объемом 25–30 мл, содержащие смеси исходных компонентов известного состава общей массой 5.00 г, помещали в термостат и нагревали со скоростью 1 К/5 мин при периодическом встряхивании. Температуру помутнения устанавливали, отмечая появление устойчивой опалесценции. По результатам исследований строили зависимости температуры помутнения от содержания одного компонента или смеси двух компонентов в определенном соотношении. Изотермические разрезы температурной призмы трехкомпонентной системы строили методом графической интерполяции.

Изотермы растворимости при температурах ниже 75°C получены методом сечений. В качестве физического свойства измеряли показатель преломления жидкой фазы на рефрактометре ИРФ-454Б. На основании полученных данных строили зависимости показателя преломления от концентрации одного из компонентов и по изломам на графике определяли составы, отвечающие фазовым переходам при заданной температуре.

Всаливающую способность неорганических кислот в отношении смеси неонолов оценивали визуально-политермическим методом по изоконцентрационным сечениям, содержащим 5.0 мас. % Н-9-11.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В интервале температур 25–58°C на фазовой диаграмме системы  $\text{H}_3\text{BO}_3$ –Н-9-11–вода (рис. 1а, б) присутствуют две области – ненасыщенных растворов (L) и кристаллизации борной кислоты (L + S). Положение линии кристаллизации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  определено по четырем сечениям, исходящим из вершины, отвечающей борной кислоте, в точки с массовым соотношением Н-9-11 : вода равным 2.5 : 97.5, 5.0 : 95.0, 15.0 : 85.0, 25.0 : 75.0 соответственно. Установлено, что с ростом температуры область ненасыщенных растворов увеличивается.

Температура 58°C отвечает нижней критической температуре растворения (НКТР) в двойной подсистеме Н-9-11–вода (рис. 2а) и минимальной температуре, при которой существует расслаивание в тройной системе (рис. 1б). Дальнейшее увеличение температуры приводит к развитию критической точки К (рис. 1б) в область расслаивания, примыкающей к двойной подсистеме Н-9-11–вода (рис. 1в).

Границы области расслаивания определяли визуально-политермическим методом по шести сечениям треугольника состава. Сечения 1–4 аналогичны описанным выше, смеси сечений 5–6 отличались постоянным массовым соотношением  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : вода равным 5.0 : 95.0 и 10.0 : 90.0 и переменным содержанием Н-9-11. На политермах сечений 1–4 температура помутнения возрастает от температуры расслоения раствора Н-9-11 без высаливателя (фазовый переход  $L \leftrightarrow L_1 + L_2$ ) до температуры образования области монотектического равновесия (рис. 2б). Положение линий, отвечающих фазовым равновесиям  $L \leftrightarrow L + S$  и  $L_1 + L_2 \leftrightarrow L_1 + L_2 + S$ , не устанавливалось в связи с высокой вязкостью растворов и трудностью фиксирования температуры фазовых переходов.

Политермы сечений 5–6 аналогичны политермам двойной подсистемы Н-9-11–вода (рис. 2а). Установлено, что рост температуры приводит к расширению границ области расслаивания, при-

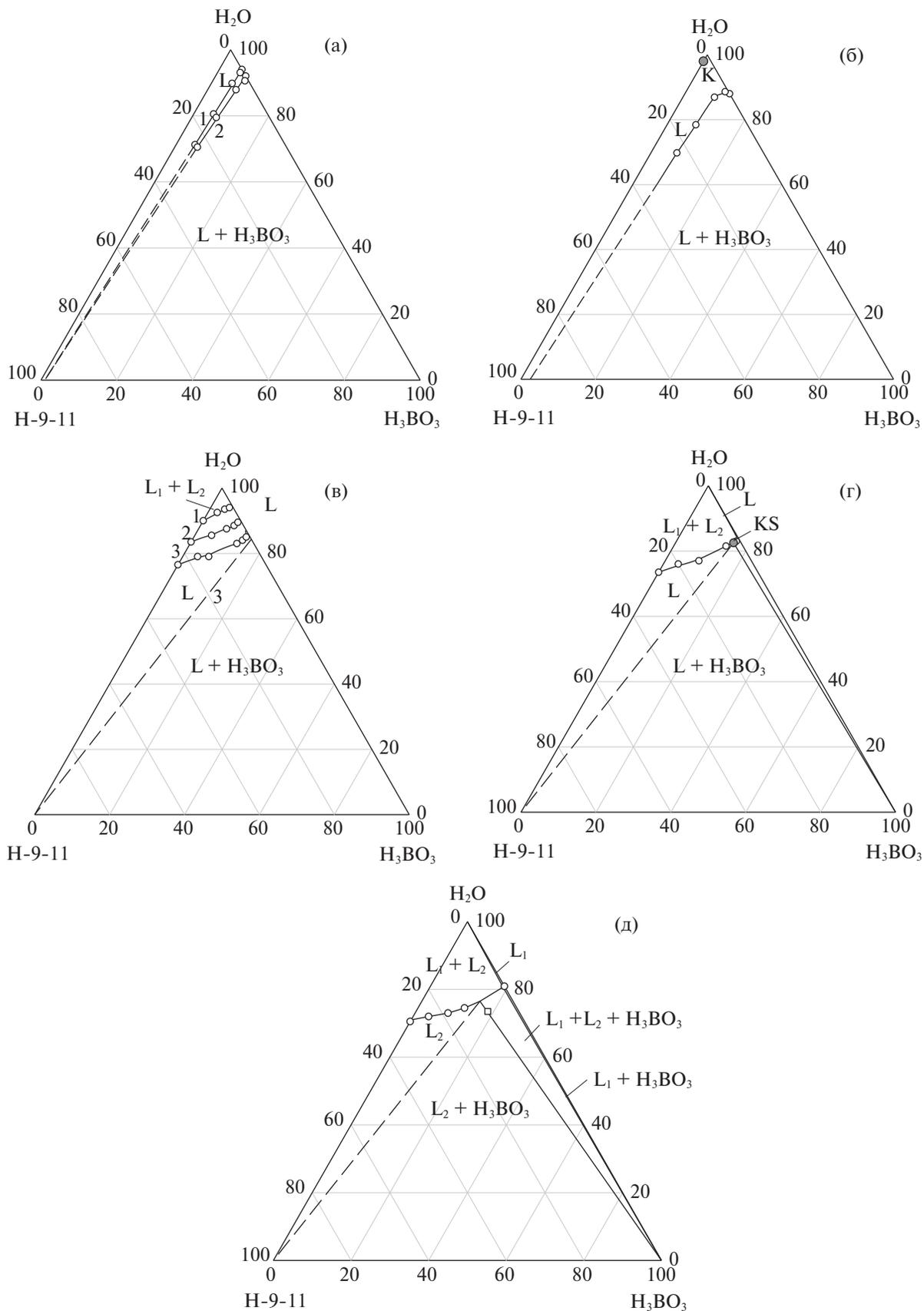
чем бинадальная кривая смещена к двойной подсистеме  $\text{H}_3\text{BO}_3$ –вода (рис. 1в).

При температуре 72°C область расслаивания касается критической точкой (KS) линии кристаллизации борной кислоты, в результате чего образуется предельная нода монотектического равновесия ( $KS\text{--H}_3\text{BO}_3$ ), которая при дальнейшем увеличении температуры развивается в область монотектического равновесия (рис. 1г, д). Фазовая диаграмма при этом характеризуется шестью областями: ненасыщенных растворов ( $L_1$  и  $L_2$ ), расслаивания ( $L_1 + L_2$ ), монотектического равновесия ( $L_1 + L_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) и кристаллизации борной кислоты ( $L_1 + \text{H}_3\text{BO}_3$  и  $L_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ).

Температуру и положение критической ноды монотектического равновесия определяли путем построения прямой, проходящей через вершину  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и точку политермы сечения с постоянным соотношением  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : вода равным 20.0 : 80.0 и переменным содержанием Н-9-11, отвечающей минимальной температуре фазового перехода  $L + S \leftrightarrow L_1 + L_2 + S$  и равенству объемов жидких фаз. Концентрационным координатам KS отвечает точка пересечения критической ноды монотектического равновесия и линии растворимости борной кислоты при той же температуре.

Схема топологической трансформации системы  $\text{H}_3\text{BO}_3$ –Н-9-11–вода с изменением температуры (рис. 1) соответствует обобщенной схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль–бинарный растворитель [12] для случая, когда двойная жидкостная подсистема характеризуется НКТР, а соль обладает только всаливающим действием. Ранее подобная схема подтверждена только для системы содержащей двойную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания на примере системы  $\text{KClO}_4$ –тетрагидрофуран–вода [13].

В предыдущей работе изучена растворимость в системах  $\text{H}_3\text{BO}_3$ –оксиэтилированный ПАВ–вода при 25 и 75°C [14]. В случае моноалкиполиэтиленгликолей (синтанол АЛМ-10 и синтанол ДС-10) и бис(алкилполиоксиэтилен)-фосфата калия (оксифос Б) топология фазовых диаграмм идентична системе с Н-9-11. Так как борная кислота оказывает на оксиэтилированные ПАВ всаливающее действие, то образование расслаивания в указанных системах можно ожидать при температуре выше НКТР двойной системы ПАВ–вода, т.е. 79°C для оксифоса Б и более 100°C для синтанолов. Однако топология фазовой диаграммы с полиэтиленгликолевыми эфирами алкилмоноэтаноламидов (синтамыды) свидетельствует о высаливающем действии борной кислоты, то есть высаливающее–высаливающее действие борной кислоты зависит от природы ПАВ.



**Рис. 1.** Растворимость в системе борная кислота – Н-9-11 – вода при различных температурах : а – 25 (1), 40°C (2); б – 58°C; в – 60 (1), 65 (2), 70°C (3), г – 72°C, д – 75°C (точками обозначены экспериментальные данные).

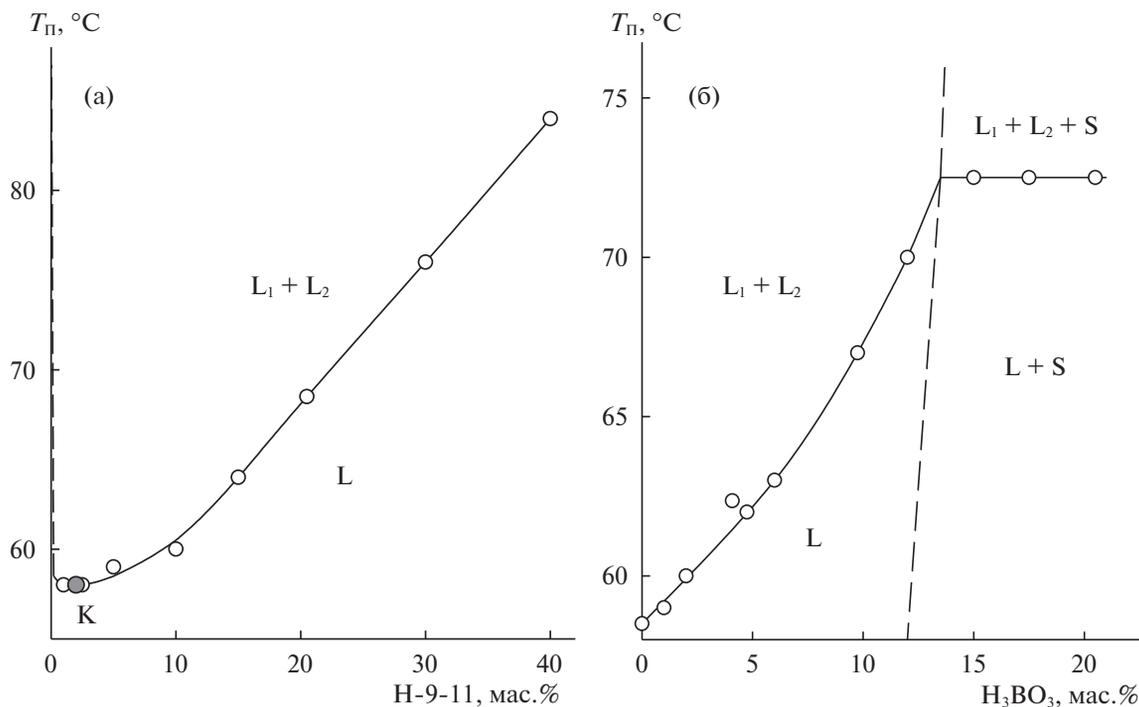


Рис. 2. Политерма двойной подсистемы Н-9-11–вода (а) и сечения (Н-9-11 : вода = 5.0 : 95.0)– $\text{H}_3\text{BO}_3$  (б).

Представляло интерес оценить влияние различных неорганических кислот на температуру расслоения водных растворов Н-9-11. Для оценки всаливающего действия неорганических кислот строили политермы изоконцентрационных сечений, смеси которых содержат 5 мас. % Н-9-11 и различную концентрацию кислот. При построении политерм принимали, что степень диссоциации всех изученных кислот близка к единице, а борная кислота диссоциирует только по первой ступени, исходя из величины ее константы кислотности ( $\text{p}K_{\text{a},1} = 9.24$ ).

Ранее показано, что катионы оказывают всаливающее действие, величина которого пропорциональна энергии гидратации [15]. Катион гидроксония является сильным всаливателем ( $\Delta G_{\text{hyd}} = -1050$  кДж/моль [16]). Взаимодействие катионов водорода и атомов кислорода оксиэтиленовых фрагментов приводит к появлению поверхностного положительного заряда и снижению способности ПАВ к высаливанию, поэтому в отличие от неорганических солей, в присутствии кислот доминирующим оказывается всаливающий эффект катиона. Анион при этом проявляет высаливающее действие, противоположное действию катиона. Качественно оценить всаливающую способность кислот можно по зависимости температуры расслоения от концентрации иона гидроксония в растворе. При фиксированной температуре, всаливающая способность кислоты определяется концентрацией ионов гидрок-

сония, достаточной для гомогенизации расслаивающейся смеси. Очевидно, чем эта концентрация выше, тем ниже всаливающая способность кислоты и выше высаливающая способность аниона кислоты.

Исходя из рис. 3 высаливающая способность анионов увеличивается в ряду  $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{BO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ , что отвечает росту абсолютной энергии гидратации соответствующих ионов (табл. 1), всаливающая же способность кислот в указанном ряду уменьшается.

Количественно оценить всаливающую способность можно по коэффициенту  $k$  в модифицированном уравнении Сеченова [17]:

$$\lg \frac{T}{T^0} = -kC \quad \text{или} \quad \lg T = \lg T^0 - kC,$$

где  $T^0$  и  $T$  – температура расслоения раствора Н-9-11 без кислоты и в присутствии кислоты в концентрации  $C$ .

Очевидно, чем больше значение коэффициента  $k$ , тем выше всаливающая способность кислоты и меньше абсолютное значение энергии гидратации соответствующего аниона. Результаты, полученные при обработке данных из работы [10] для нонилфенолов со средней степенью оксиэтилирования 9.7 и триблоксополимеров оксиэтилена и пропилена (ЕРЕ) [11] и подтверждают справедливость сделанных выводов (табл. 1).

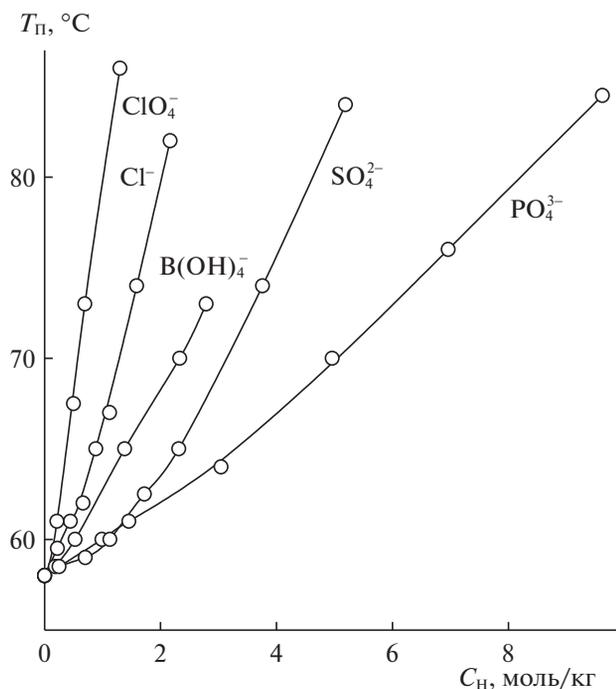
**Таблица 1.** Всаливающая способность кислот в отношении оксиэтилированных ПАВ и водорастворимых полимеров

| Кислота                                   | HClO <sub>4</sub> | HCl   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | HCO <sub>2</sub> H | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H |
|---|-------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| $\Delta G_{\text{гид}}(\text{An}^-)$ [14] | -242              | -340  | -1080                          | -2765                          | -460*                          | -395               | -365                              |
| $k$                                       |                   |       |                                |                                |                                |                    |                                   |
| Н-9-11                                    | 0.136             | 0.077 | 0.036                          | 0.018                          | 0.037                          | —                  | —                                 |
| ЕРЕ                                       | —                 | 0.105 | —                              | —                              | —                              | 0.077              | 0.090                             |

\* Для иона  $\text{VO}_2^-$ .

Следует отметить, что переход от борной кислоты, к кислотам с неограниченной растворимостью в воде, приводит к изменению схемы топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая кислота–оксиэтилированное ПАВ–вода, связанному с невозможностью образования твердых фаз в системе. Область расслаивания, формирующаяся из критической точки в двойной подсистеме ПАВ–вода, распространяется в трехфазную систему, и граница области двухфазного равновесия расширяется с ростом температуры.

Полученные результаты свидетельствуют, что неорганические кислоты обладают выраженным всаливающим действием в отношении оксиэтилированных ПАВ, обусловленных действием иона гидроксония. Наиболее сильными всаливателями являются неорганические кислоты, содержащие анион, имеющий низкую абсолютную величину энергии гидратации.

**Рис. 3.** Всаливающая способность неорганических кислот по отношению к 5 мас. % раствору Н-9-11.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (задания 4.5947.2017/6.7 и 5.6881.2017/8.9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- The Application of Green Solvents in Separation Processes / Pena-Pereira F., Tobiszewski M. (ed.), Elsevier, 2017. 540 p.
- The role of colloidal systems in environmental protection / Fanun M. (ed.), Elsevier, 2014. 693 p.
- Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. // Talanta. 2013. V. 110. P. 202.
- Кудряшова О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е., Попова М.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 786.
- Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 5. С. 475.
- Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С., Денисова С.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1200.
- Hamta A., Dehghani M.R. // J. of Molecular Liquids. 2017. V. 231. P. 20.
- Schott H. // J. of Colloid and Interface Science. 1973. V. 43. № 1. P. 150.
- Schott H., Royce A.E., Han S.K. // Ibid. 1984. V. 98. № 1. P. 196.
- Shinoda K., Takeda H. // Ibid. 1970. V. 32. № 4. P. 642.
- Shaheen A., Kaur N., Mahajan R.K. // Colloid and Polymer Science. 2008. V. 286. № 3. P. 319.
- Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием–высаливанием: диссертация ... д-ра хим. наук. Саратов, 2013. 413 с.
- Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 791.
- Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 698.
- Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. // Там же. 2017. Т. 62. № 9. С. 1274.
- Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. Is. 18. P. 2995–2999.
- Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. // Вестн. Казанского технологич. ун-та. 2016. Т. 19. № 5. С. 8.