

6. Гидратация слабокислотного катионита КБ-4 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко. — Укр. хим. журн., 1968, 34, № 12, с. 1245—1250.
7. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. — Киев: Наук. думка, 1981. — 206 с.
8. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. — М.: Химия, 1980. — 335 с.
9. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 351 с.
10. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. — М.: Изд-во иностр. лит., 1948. — Т. 1. 781 с.
11. Гороховатская Н. В., Куриленко О. Д. Взаимодействие алифатических спиртов с водородной формой сульфокатионитов. — Укр. хим. журн., 1978, 44, № 6, с. 630—633.
12. Glueckauf E., Kitt G. P. A theoretical treatment of cation exchangers. III. The hydration of cations in polystyrene sulfonates. — Proc. Roy. Soc. A, 1955, 228, N 1174, p. 322—341.
13. Сорбция водяных паров и теплоты смачивания сульфостирольного катионита КУ-2 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко. — В кн.: Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1965, с. 40—46.
14. Сорбционно-термохимическое исследование гидратации макропористого катионита КУ-23 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, З. А. Самченко, О. Д. Куриленко. — Укр. хим. журн., 1972, 38, № 6, с. 581—586.
15. Некряч Е. Ф., Самченко З. А., Куриленко О. Д. Теплоты смачивания и гидрофильность сильнокислотного катионита КУ-5. — Там же, 1971, 37, № 9, с. 910—915.

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

Поступила
8 декабря 1981 г.

УДК 541.572+541.6

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ДОДЕКАНОЛА МЕТОДОМ ЯМР

А. Г. Братунец, Н. М. Соболева, А. А. Баран, М. Д. Цапко

Изучение закономерностей и механизма гидратации алкиловых эфиров полиэтиленгликоля представляет значительный научный и практический интерес в связи с возрастающим применением неионогенных ПАВ в различных отраслях народного хозяйства, в частности для создания устойчивых водных дисперсий гидрофобных веществ [1, 2]. Дифильные молекулы ПАВ, адсорбируясь на гидрофобной поверхности, существенно гидрофилизуют частицы дисперсной фазы, что и приводит к возникновению нового фактора стабилизации — структурной составляющей расклинивающего давления [3]. В литературе имеются данные о гидратации неионогенных ПАВ лишь в сильноразбавленных растворах, и до настоящего времени нет единого мнения об изменении числа гидратации в зависимости от температуры [4].

Настоящая работа посвящена изучению состояния воды и межмолекулярных взаимодействий в концентрированных водных растворах оксиэтилированных полиэтиленгликолей $C_{12}H_{25}(-CH_2-CH_2-O)_{56}OH$ методом ЯМР высокого разрешения. Были измерены химические сдвиги $\delta\nu$ и ширина линий поглощения $\Delta\nu$ молекул H_2O в зависимости от соотношения компонентов в смеси ПАВ — вода. Это соотношение в дальнейшем будет выражаться числом молекул воды (n), приходящихся на одну оксиэтиленовую группу (ОЭ) поверхностно-активного вещества. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре РЯ-2310 с частотой 60 МГц при 20, 40 и 60°. Образцы с заданной влажностью готовили растворением определенных навесок воздушно-сухого полимера в бидистиллированной дегазированной воде с последующим выдерживанием в течение 7 сут при комнатной температуре в запаянных пробирках, поскольку равновесие в изучаемых системах устанавливается медленно и для получения хорошей воспроизводимости результатов необходимо длительное выстаивание образцов.

В спектрах изученных растворов регистрируются отдельно полосы поглощения протонов групп CH_3 (концевая группа гидрофобной части

молекулы), $-\text{CH}_2-\text{C}-$ и $-\text{CH}_2-\text{O}-$. Линия концевой ОН-группы гидрофильной части и воды сливаются из-за быстрого протонного обмена. В качестве внутренней метки, относительно которой отсчитывали положение линий поглощения, использовали линию от CH_3 -группы молекулы ПАВ, положение которой мало изменяется при различных межмолекулярных взаимодействиях.

Характерным для спектров ПМР является смещение линии протонов воды в сторону сильного поля и уширение ее по мере уменьшения влагосодержания. Повышение температуры приводит к сужению

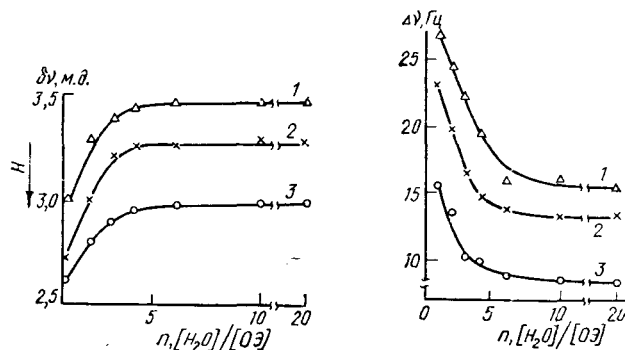


Рис. 1. Изменение $\delta\nu$ линий H_2O спектров ПМР в системе вода — ОЭПЭГ-56 в зависимости от количества молекул H_2O на ОЭ-группу при температурах образца 20 (1), 40 (2) и 60° (3).

Рис. 2. Изменение $\Delta\nu$ спектров ПМР воды в системе вода — ОЭПЭГ-56 в зависимости от количества молекул H_2O на ОЭ-группу при температурах образца 20 (1), 40 (2) и 60° (3).

линии протонов воды и смещению ее в сильное поле. Значения $\delta\nu$ линий H_2O в зависимости от количества воды, находящейся в контакте с ОЭ, при различных температурах образца приведены на рис. 1. Концентрационные зависимости $\delta\nu=f(n)$ для 20, 40 и 60° имеют сходную форму и их можно разделить на участки быстрого и медленного изменения химического сдвига сигнала воды. Для образцов с 20 мол. $\text{H}_2\text{O}/\text{ОЭ}$ значение $\delta\nu_{\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3}$ близко к таковому для объемной воды. По мере уменьшения содержания воды наблюдается вначале плавный (при $n=20-5$), а затем резкий (при $n=5-1$) сдвиг линии воды в сторону сильного поля на 0,4—0,5 м. д. (24—30 Гц), что свидетельствует об ослаблении или разрыве водородных связей. Наибольший диапазон изменения химического сдвига воды для изученных концентраций наблюдается при 20° и составляет 0,5 м. д., наименьший — при 60° и составляет 0,4 м. д.

Учитывая, что на $\delta\nu$ влияют и структурный, и температурный факторы, можно сделать вывод, что с повышением температуры роль структурно-разрушающего фактора уменьшается. Иными словами, влияние ПАВ на разрушение структуры Н-связей при повышении температуры сказывается в меньшей степени. Путем аппроксимации участков плавного и резкого изменения химического сдвига на графиках $\delta\nu=f(n)$ прямыми линиями можно получить точку пересечения касательных, соответствующую значению $n_{\text{гр}}$, которое является граничным между быстро и медленно меняющимися процессами гидратации. В нашем случае пересечению касательных соответствует $n_{\text{гр}}=3$, практически не зависящее от температуры. Таким образом, при последовательной гидратации молекул происходит формирование структуры воды с водородными связями, характерными для данной температуры. При $n_{\text{гр}}=3\text{H}_2\text{O}/\text{ОЭ}$ это формирование завершается образованием структуры, приближающейся к таковой для объемной воды и не зависящей от температуры.

Изменение ширины линии $\Delta\nu$ спектров ЯМР H_2O в зависимости от количества воды в системе ОЭПЭГ-56 — вода при различных тем-

температурах образцов (без их вращения) представлено на рис. 2. Видно, что значение $\Delta\nu$ резко уменьшается при увеличении n от 1 до 4—6, после чего ширина линии остается практически постоянной при заданной температуре и определяется вязкостью системы и неоднородностью магнитного поля. Аналогичные зависимости изменения $\Delta\nu$ получены ранее для молекул воды, связанных с водорастворимыми неионогенными полимерами [5]. Они объяснялись увеличением вращательной и поступательной подвижности молекул воды. Увеличение температуры системы приводит к уменьшению диапазона резкого изменения ширины линии спектров поглощения воды: 11,5 Гц для 20°, 10,5 Гц для 40° и 7 Гц для 60°. Значение n точки пересечения касательных, проведенных к участкам быстрого уменьшения и практически постоянной $\Delta\nu$, изменяется в зависимости от температуры, для 20° $n=5,5$ $\text{H}_2\text{O}/\text{ОЭ}$, для 40° $n=4$ $\text{H}_2\text{O}/\text{ОЭ}$, для 60° $n=3,5$ $\text{H}_2\text{O}/\text{ОЭ}$ (рис. 2). Это можно объяснить тем, что с повышением температуры количество воды, характеризующее меньшей подвижностью, уменьшается от 5,5 до 3,5 молекул воды на звено полимера. Иными словами, с ростом температуры от 20 до 60° уменьшается влияние ОЭПЭГ-56 на подвижность молекул связанной воды, количество которых падает от 5,5 до 3,5 $\text{H}_2\text{O}/\text{ОЭ}$. Влияние молекул полимера на электронное окружение молекул воды при этих влажностях практически не сказывается. Значение энергии активации E_a молекулярной подвижности, вычисленной из $\Delta\nu=f(1/T)$, составляет $10,5 \cdot 10^3$ Дж/моль для $n=1$ и $13,8 \cdot 10^3$ Дж/моль для $n=20$. Это свидетельствует о том, что с увеличением влажности образуется более прочная сетка водородных связей, препятствующая молекулярной подвижности.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об уменьшении числа и увеличении с ростом температуры подвижности молекул H_2O , прочно связанных с оксиэтиленовой группой ПАВ. Отсюда следует, что одной из причин снижения устойчивости дисперсий, стабилизированных адсорбционными слоями неионных ПАВ при увеличении температуры [2, 6], является частичная дегидратация молекул стабилизатора и связанное с этим уменьшение толщины лиосферы, окружающей дисперсную фазу. Это говорит о заметном вкладе сольватационного фактора (структурной составляющей расклинивающего давления) в обеспечение устойчивости коллоидных растворов, лиофилизированных добавками поверхностно-активных веществ.

1. Грицкова И. А., Панич Р. М., Воюцкий С. С. Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ.— Успехи химии, 1965, 34, № 12, с. 1989—2019.
2. Сапон И. П. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на устойчивость гидрозолей галогенидов серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1969.— 23 с.
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца.— Докл. АН СССР, 1972, 207, № 3, с. 572—575.
4. Волков В. А. Влияние формы мицелл и температуры на гидратацию неионогенных поверхностно-активных веществ.— Коллоид. журн., 1973, 35, № 6, с. 1050.
5. Изучение гидратации карбоксиметилцеллюлозы методом ЯМР / В. В. Манк, И. М. Соломенцева, А. А. Баран, О. Д. Куриленко.— Укр. хим. журн., 1974, 40, № 4, с. 393—395.
6. Баран А. А., Соломенцева И. М. Температурная зависимость устойчивости гидрофобных золей, содержащих водорастворимые полимеры.— Коллоид. журн., 1974, 36, № 6, с. 1035—1040.

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

Поступила
29 марта 1982 г.