

ного мотива, и процессами, определяющими механизм их гидратации, являются поликонденсация SiO_4 -тетраэдров в гидросиликатах кальция, выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и его кристаллизация в порах в виде портландита.

1. Каушанский В. Е. Некоторые закономерности гидратационной активности силиката кальция.— Журн. прикл. химии, 1977, № 8, с. 1688—1692.
2. Ли Ф. М. Химия цементов.— М. ; Л. : Госстройиздат, 1961.— 645 с.
3. Mondal P., Jeffery J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.— Acta cryst., 1975, B31, N 3, p. 689—697.
4. Бойкова А. И. О взаимосвязи между составом, кристаллохимическими особенностями структуры и свойствами цементных минералов.— В кн.: Успехи физики и химии силикатов. Л. : Наука, 1978, с. 266—291.
5. Шлынова Л. Г., Илюхин В. В., Санцкий М. А. Кристаллохимические факторы гидратационной активности цементных минералов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1983, № 2, с. 58—61.
6. Паулинг Л. Природа химической связи.— М. ; Л. : Госхимиздат, 1947.— 440 с.
7. Пятенко Ю. А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах.— Кристаллография, 1972, 17, вып. 4, с. 773—779.
8. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов.— М. : Стройиздат, 1979.— 360 с.
9. Плюснина И. А. Инфракрасные спектры минералов.— М. : Изд-во МГУ, 1977.— 175 с.
10. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л. Г. Шлыновой.— Львов : Изд-во при Львов. ун-те, 1981.— 160 с.
11. Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibration frequencies of AlO_4 -tetrahedra and AlO_6 -octahedra.— Spectrochim. Acta, 1967, 23A, N 10, p. 2127—2143.
12. Taylor H. F. W. Crystal structure of some double hydroxide minerals.— Mineral. Mag., 1973, 39, N 304, p. 377—389.
13. Тихонов В. А., Шлынова Л. Г. Модифицирование структуры продуктов гидратации трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита.— В кн.: Исследование вяжущих веществ и изделий на их основе. Вып. 84. Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1962, с. 27—54.
14. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия.— М. : Высш. шк., 1976.— 304 с.
15. Капранов В. В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе.— Челябинск, 1976.— 191 с.

Львов. политехн. ин-т

Поступила 28.06.84

УДК 676.16:676.019

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОДОЙ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

[Н. Н. Круглицкий], Т. Н. Полищук, В. П. Привалко, О. М. Вязьмитина

Целлюлозные материалы являются основным видом сырья для производства бумаги и картона. Особенно важно использовать для данных изделий вторичные целлюлозные материалы (макулатуру), которые, однако, обладают пониженными бумагообразующими свойствами. Поскольку они в значительной степени определяются характером взаимодействия целлюлозных материалов с водой, цель нашего исследования — выявить особенности взаимодействия с водой первичных и вторичных целлюлозных материалов в широком интервале влажности и температур.

Исследования проводили на калориметрической установке, аналогичной описанной в работе [1]. Масса образцов составляла (0,2—0,3) · 10^{-3} кг. Скорость нагревания колебалась в пределах 0,017—0,020 град/с. Диапазон исследуемых температур 173—473 К.

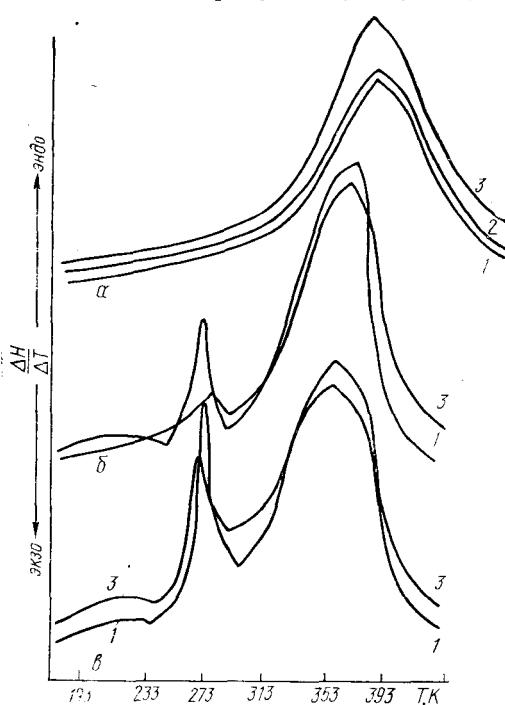
Изучали образцы из целлюлозы сульфатной небеленой хвойной, той же целлюлозы, подвергнутой процессу искусственного старения, и макулатуры смешанных марок (МС-2 25 %, МС-4 10, МС-5 20, МС-6 45 %)* со степенью помола (измельчения) 28° ШР. Образцы готовили

* МС — макулатура, сортированная по ГОСТу 10700-75.

с влажностью 8—65 %. Для этого на листоотливном аппарате типа Нобль — Вуд для всех изучаемых целлюлозных материалов по стандартной методике получали отливки, которые высушивали в сушильном шкафу при температуре 333 К. На разной стадии сушки отбирали образцы, выдерживали их при комнатной температуре в боксах для равномерного распределения сорбированной воды.

Термограммы нагревания некоторых исследуемых целлюлозных материалов приведены на рис. 1. Как видно из рисунка (б, в), характер зависимости $\Delta H/\Delta T$ для образцов с влажностью 65—30 % идентичен. Общим для всех термограмм нагревания является наличие двух эндо-термических тепловых эффектов в области низких (плавление льда) и высоких (испарение воды) температур. Термограмма нагревания для образцов с влажностью 8 % (рис. 1, а) характеризуется наличием лишь одного теплового эффекта в области высоких температур, а также смещением его температурного положения. Отсутствие низкотем-

Рис. 1. Термограммы нагревания образцов с влажностью 8 (а); 30 (б) и 65 % (в): 1 — целлюлоза сульфатная небеленая хвойная; 2 — та же целлюлоза, подвергнутая процессу искусственного старения; 3 — макулатура смешанных марок.



пературного процесса свидетельствует о том, что содержащаяся в образце влага не способна кристаллизоваться.

Для образцов различной влажности рассчитаны величины теплового эффекта плавления льда (ΔH_m) и испарения воды (ΔH_i). На рис. 2 приведена зависимость ΔH_m и ΔH_i от влажности. Видно, что с увеличением влажности исследованных образцов значения ΔH_m (рис. 2, а) увеличиваются, причем для первичных целлюлозных материалов больше, чем для вторичных. Экстраполируя эти кривые на ось абсцисс, получаем значения влажности, которые соответствуют количеству связанной воды в целлюлозном материале. Оно составляет примерно 27—28 %, что соответствует литературным данным. Кривая 4 на рис. 2, а получена экстраполяцией величины теплового эффекта плавления льда в область влажности целлюлозных материалов, начиная с которых проявляется тепловой эффект. Таким образом, мы считаем, что на кривой 4 представлены условные теплоты плавления льда целлюлозных материалов при предположении, что вся вода в них находится в свободном состоянии. При сопоставлении на рис. 2, а экспериментальных данных (кривые 1—3) с кривой 4 видно, что значение ΔH_m для всех исследованных образцов несколько выше условных теплот плавления льда. Полученные данные позволяют нам сделать вывод о более прочной структуре воды в целлюлозных материалах, чем в свободном состоянии, характеристики эти выше для первичных целлюлозных материалов по сравнению со вторичными.

Таким образом, метод определения зависимости теплоты плавления льда от влажности целлюлозных материалов позволяет определить характер зависимости состояния влаги от типа материала: установить

количество связанной влаги и охарактеризовать различия в свойствах первичных и вторичных целлюлозных материалов. Из рис. 2, б видно, что с увеличением влажности исследуемых целлюлозных материалов увеличивается теплота их испарения (ΔH_i), причем для первичных и вторичных целлюлозных материалов до влажности 30 % значения ΔH_i существенно не различаются, и лишь выше этой влажности наблюдается более быстрый рост теплоты испарения воды для первичных целлюлозных материалов по сравнению с вторичными. Таким образом,

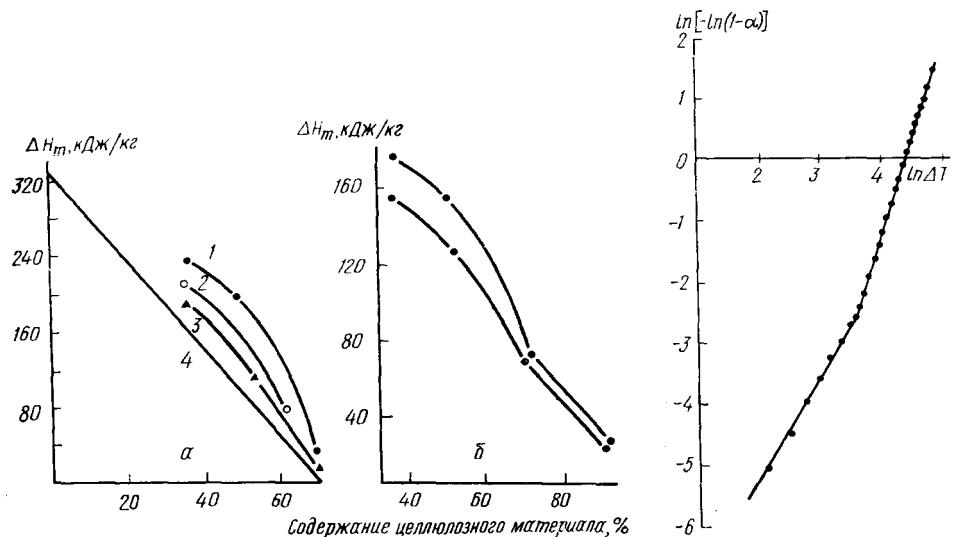


Рис. 2. Зависимость теплоты плавления льда (а) и теплоты испарения воды (б) от влажности: 1 — целлюлоза сульфатная небеленая хвойная; 2 — та же целлюлоза, подвергнутая процессу искусственного старения; 3 — макулатура смешанных марок; 4 — условные теплоты плавления льда целлюлозных материалов при предположении, что вся вода в них находится в свободном состоянии.

Рис. 3. Зависимость влажности от времени сушки в координатах Колмогорова — Ерофеева для макулатуры смешанных марок (влажность образца 8 %).

теплота испарения воды также может характеризовать различия в свойствах целлюлозных материалов.

Энергию активации процесса удаления влаги из целлюлозных материалов рассчитывали при различной влажности образцов. Многочисленные реакции дегидратации в изотермических условиях хорошо описываются уравнениями $\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^n$; $K = ze^{\frac{-E}{RT}}$ [2], где α — доля прореагированного вещества; K — константа скорости; n — порядок реакции; R — газовая постоянная; z — предэкспоненциальный множитель; T — абсолютная температура, К; E — энергия активации молекул воды. В данном исследо-

вании α получали из зависимости $\alpha = \frac{\sum_{i=1}^i H_i}{\sum_{\infty}^1 H_{\infty}}$, где H_i — величина теплового эффекта в момент t_i ; H_{∞} — суммарный тепловой эффект испарения (соответствует $t \rightarrow \infty$).

Поскольку исследование проводили в неизотермическом режиме, необходимо было учесть также изменение температуры со временем, которое определяется скоростью нагрева $g = dT/dt$. После соответствующего преобразования уравнение константы скорости можно представить в таком виде:

$$K = \frac{1}{(1 - \alpha)^n} \frac{d\alpha}{dT}. \quad (1)$$

Учитывая сложность процесса удаления влаги из целлюлозных материалов, можно предположить, что n не является постоянной величиной. Существуют кинетические уравнения, позволяющие описывать отдельные стадии процесса, в частности уравнение Колмогорова — Ерофеева для топохимических реакций. В литературе встречается подход к процессам, протекающим в целлюлозных материалах, как к топохимическим реакциям [3]. Интересно было использовать этот подход для рассмотрения процесса сушки целлюлозных материалов. Процесс удаления влаги из последних с точки зрения топохимических реакций можно представить уравнением $A_{\text{тв}} \rightarrow B_{\text{тв}} + C_{\text{газ}}$. Для случая сушки целлюлозных материалов в уравнении Колмогорова — Ерофеева $\alpha = 1 - e^{-kt^n}$, где α — доля прореагированного вещества; t — время; k и n — кинетические константы.

Зависимость влажности образцов от времени сушки в координатах Колмогорова — Ерофеева $\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln t$ для целлюлозы сульфатной небеленой хвойной показана на рис. 3. Аналогичные кривые были получены и для других рассматриваемых объектов. Наличие излома позволяет предположить, что процесс дегидратации целлюлозных материалов состоит из двух стадий. Для каждой стадии процесса дегидратации по тангенсу угла наклона определяем n ; подставляя его в формулу (1), получаем константу скорости процесса (последняя зависит от n и имеет размерность мин^{-n} [3, 4]). Для получения сопоставимых данных и перехода к K с размерностью мин^{-1} было использовано уравнение Саковича ($K = nk^{1/n}$), с помощью которого находили константу скорости первого порядка, и на основе ее температурной зависимости по уравнению Аррениуса определяли энергию активации (см. таблицу).

Энергия активации целлюлозных материалов различной влажности

Материал	Влажность, %	Энергия активации, кДж/моль	
		E_1	E_2
Целлюлоза сульфатная небеленая хвойная	8	33,9	109,3
	30	33,1	47,7
	51	31,8	47,3
Та же целлюлоза, подвергнутая процессу искусственного старения	8	21,8	88,4
	38	27,6	38,1
Макулатура смешанных марок	8	27,6	95,5
	29	28,9	41,0
	47	26,0	38,1
	65	25,1	37,7

Таким образом, первый этап дегидратации целлюлозных материалов характеризуется минимальной энергией удаляемой влаги, второй — максимальной, причем оба этих значения больше для первичных целлюлозных материалов по сравнению с вторичными. Энергия активации для всех изучаемых объектов на первом этапе дегидратации колеблется в сравнительно узких пределах при всех исследуемых влажностях образцов. Второй этап дегидратации целлюлозных материалов характеризуется незначительным изменением энергии активации до влажности 8 %, и только при этой влажности она значительно увеличивается для первичных и вторичных целлюлозных материалов.

- Гордовский Ю. К., Барский Ю. П. Измерение теплоемкости и тепловых эффектов полимеров с помощью теплового анализа. — Пласт. массы, 1965, № 7, с. 57—59.
- Топор Н. Д. Изучение кинетики реакций термического разложения методом получения кривых потери веса. — Вестн. Моск. ун-та, 1967, № 1, с. 84—89.

3. Колодзейскис В. С., Здановичюс И. И. Исследование кинетики реакции ацетилирования этилфениламиногидроксилпропилцеллюлозы.—Полимерные материалы и их исследование, 1975, в. 14, с. 62—67.
4. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ.—Томск: Том. ун-т, 1958.—332 с.

Ин-т колloid. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 26.06.84

УДК 541.18

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ НА ГРАНИЦЕ УГЛЕВОДОРОД — ВОДА

Н. Л. Кучерова, Ю. Л. Вердеревский, А. А. Абрамзон, Н. А. Клименко

В настоящее время для повышения нефтеотдачи пластов широко используются микрозмульсионные и эмульсионные системы. В качестве их стабилизаторов (эмультаторов) часто применяются композиции с использованием неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) [1, 2]. Для разработки композиций НПАВ необходимо знать их поверхностно-активные свойства при адсорбции индивидуальных НПАВ из водных или углеводородных растворов, а также при их совместной адсорбции на границе вода — углеводород.

С этой целью были исследованы масло- и водорастворимые оксиэтилированные изооктилфенолы с содержанием 4 и 10 оксиэтильных групп ($\text{A}\Phi_8\text{-}4$ и $\text{A}\Phi_8\text{-}10$) и изононилфенол с содержанием 8-9 оксиэтильных групп ($\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$). Образцы получали хроматографическим разделением смеси полимергомологов. Их чистоту по содержанию оксиэтильных групп контролировали методом тонкослойной хроматографии [3]. Образцы $\text{A}\Phi_8\text{-}10$ и $\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$ вводили в водную, а $\text{A}\Phi_8\text{-}4$ — в уг-

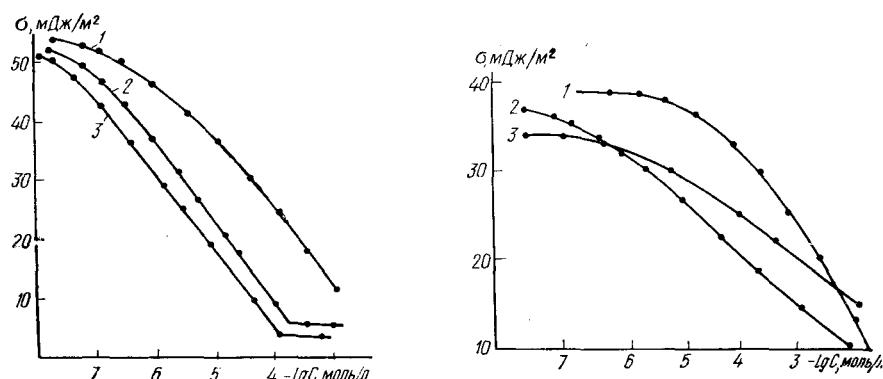


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения в системе вода—гептан: 1 — $\text{A}\Phi_8\text{-}4$; 2 — $\text{A}\Phi_8\text{-}10$; 3 — $\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$.

Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения в системе вода—толуол: 1 — $\text{A}\Phi_8\text{-}4$; 2 — $\text{A}\Phi_8\text{-}10$; 3 — $\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$.

леводородную фазу. В качестве углеводородной фазы использовали гептан и толуол марки «х. ч.», водной — бидистиллят.

Поверхностно-активные свойства определяли по изотермам межфазного натяжения методом отрыва кольца. Растворы перед измерением приводили в контакт и выдерживали в течение суток. Адсорбцию Γ определяли по тангенсу угла наклона касательных к криволинейному участку изотерм $\sigma - \lg C$ (рис. 1, 2) до достижения максимальной адсорбции Γ_m [4]. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка изотерм рассчитана Γ_m .