

На правах рукописи

А.И.С. -

НАСРТДИНОВА ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
1,1-ДИМЕТИЛ-1-АЛКИЛГИДРАЗИНИЙ ХЛОРИДОВ**

02 00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**



00307 1633

ПЕРМЬ – 2007

Работа выполнена в лаборатории органических комплексобразующих реагентов Института технической химии УрО РАН, г Пермь, на кафедре физической химии Пермского государственного университета

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Радусhev Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Федоров Анатолий Андреевич
кандидат химических наук, доцент
Углев Николай Павлович

Ведущая организация ГОУ ВПО Уральский государственный
технический университет (УГТУ – УПИ),
г Екатеринбург

Защита состоится 24 мая 2007 г в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 004 016 01 в Институте технической химии УрО РАН 614013, г Пермь, ул Академика Королева, 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института технической химии УрО РАН

Отзывы просим направлять по адресу 614013, г Пермь, ул Академика Королева, 3 Институт технической химии УрО РАН
Диссертационный совет Д 004 016 01
Факс (342)237-82-62, e-mail cheminst@mpm.ru

Автореферат разослан "23" апреля 2007 г

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

 Внутских Ж.А

Общая характеристика работы

Актуальность темы 1,1-Диметилгидразин ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ (ДМГ) широко применяется как компонент жидкого ракетного топлива. Это соединение известно более ста лет и хорошо изучено. Однако интерес к нему не ослабевает и связан, прежде всего, с поиском новых областей применения этого весьма реакционноспособного вещества. Известно, что ДМГ обладает высокой токсичностью. Поэтому проблема его утилизации с целью получения малотоксичных полезных веществ и материалов является актуальной. ДМГ может быть ценным сырьем для получения реагентов с многообразными свойствами как, например, хлоридов 1-алкил-1,1-диметилгидразиния – представителей четвертичных гидразиниевых солей (ЧГС).

ЧГС обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, а также многими другими видами активности, например, бактерицидной активностью по отношению к стафилококку, предложены как антисептики и гербициды.

Однако физико-химические, коллоидно-химические свойства и поверхностно-активные свойства ЧГС, в частности, 1,1-диметил-1-алкилгидразиний хлоридов (ДМАГХ), изучены отрывочно и только для отдельных соединений, что затрудняет и ограничивает возможность их практического применения. Поэтому восполнение этого пробела для гомологического ряда ДМАГХ является актуальным.

Цель работы Изучение физико-химических, коллоидно-химических свойств (поверхностного натяжения, критической концентрации мицеллообразования (ККМ)) и поверхностно-активных свойств (величин краевых углов смачивания, моющих и солубилизирующих способностей, пенообразования) в гомологическом ряду ДМАГХ – катионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Научная новизна В работе систематически изучены физико-химические, коллоидно-химические свойства и поверхностно-активные свойства, установлены закономерности их изменения в гомологическом ряду ДМАГХ. Получены данные о влиянии ионной силы раствора на поверхностно-активные свойства ДМАГХ.

Практическая значимость и реализация результатов работы Полученные закономерности изменения свойств в ряду ДМАГХ позволяют решать вопросы о выборе оптимальных ПАВ, флотореагентов, экстрагентов, антисептиков, компонентов моющих средств.

На основе проведенных исследований предложен антисептик для защиты целлюлозосодержащих материалов. Проведено укрупненно-лабораторное испытание антисептика по защите древесины со свежими лесопиломатериалами от повреждения окрашивающими грибами и лабораторные испытания в качестве

304

биоцидной присадки при изготовлении эмульсий «ВЭЛС» для процессов металлообработки Получен патент на антисептик

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в Институте технической химии УрО РАН по теме 2002 – 2006 г г. «Синтез и исследование азотсодержащих мономеров, комплексообразующих реагентов для процессов концентрирования и разделения цветных и редких металлов» (№ гос регистрации 01 20 03 01238)

Апробация работы Материалы диссертации были представлены на IV Международном конгрессе «Вода: экология и технология» (ЭКВАТЭК – 2000) (Москва, 2000); региональной конференции «Методы аналитического контроля материалов и объектов окружающей среды» (Пермь, 2001), Международном семинаре «Научно-технический потенциал Западного Урала в области конверсии военно-промышленного комплекса» (Пермь, 2001), Всероссийской конференции «Техническая химия Достижения и перспективы» (Пермь, 2006), результаты исследований докладывались на итоговых конференциях Института технической химии УрО РАН

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, перечня цитируемой литературы и приложений Она содержит 82 страниц, 16 рисунков, 15 таблиц, 77 библиографических ссылок и 2 приложения

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность работы, показана практическая значимость, сформулирована цель работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по свойствам, структуре, способам получения ЧГС и влиянию различных факторов на реакции алкилирования диметилгидразина, областям применения 1,1-диметил-1-алкилгидразиний галогенидов

Во второй главе даны сведения о реактивах, приборах и методиках исследований, использованных в работе, приведены методы получения и аналитического контроля ДМАГХ

Третья глава содержит результаты изучения физико-химических и коллоидно-химических свойств ДМАГХ

Объектами исследования физико-химических свойств служили 6 реагентов, полученных кватернизацией диметилгидразина хлоралканами, общей формулы $[(\text{CH}_3)_2\text{RNNH}_2]\text{Cl}$. Среди них – 5 индивидуальных веществ и одно – на основе технической смеси первичных хлоралканов $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}$ в массовом соотношении (1 1) ДМАГХ представляют собой белые кристаллические вещества. Выход ДМАГХ по мере увеличения длины радикала с $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ до $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ снижался с 65 % до 55 %

Растворимость ДМАГХ изучали гравиметрическим методом в обычно используемых на практике растворителях. Из полученных данных следует, что в воде хорошо растворяются ДМАГХ с $R = C_{10}, C_{12}$ и C_{14} .

Таблица 1

Растворимость реагентов в ряду $[(CH_3)_2R N NH_2]Cl$, $t = 20^\circ C$

№ п/п	R	Растворимость, г/л			
		H ₂ O	толуол	2-ЭГ	C ₆ H ₁₄
1	C ₁₀ H ₂₁	>330	0,025	–	2,0
2	C ₁₂ H ₂₅	343	0,3	217	1,2
3	C ₁₄ H ₂₉	268	0,28	76	0,25
4	C ₁₆ H ₃₃	19,7	0,9	44	0,2
5	C ₁₈ H ₃₇	2,0	1,1	38	–
6	(C ₁₂ -C ₁₄)	>100	0,4	–	0,15

С дальнейшим увеличением длины алкильного радикала растворимость быстро уменьшается и у ДМАГХ с $R = C_{18}$ составляет всего 2,0 г/л. Аналогичный характер зависимости растворимости ДМАГХ от длины радикала наблюдается и в 2-этилгексане, в котором реагенты в целом хорошо растворимы. В толуоле и гексане реагенты малорастворимы.

Была проверена стабильность водных растворов ДМАГХ при хранении в полиэтиленовой посуде. Были приготовлены 26,7 % и 29,3 % водные растворы технической смеси ДМАГХ ($R = C_{12}, C_{14}$). Анализ содержания основного вещества проводили периодически в течение 5 месяцев. Содержание находилось в пределах ошибки определения, то есть не изменялось. Исследована химическая стабильность ДМАГХ в 1 моль/л HCl и 1 моль/л NaOH. Для этого ДМАГХ с $R = C_{10}$ термостатировали при $60^\circ C$ в течение 4 ч, а ДМАГХ с $R = C_{16}$ кипятили 2 ч. ДМАГХ оказались устойчивыми в указанных условиях.

ДМАГХ являются гигроскопичными веществами. Однако это свойство сильно зависит от длины радикала. Низший представитель ряда ДМАГХ с $R = C_{10}$ расплывается на воздухе. Гигроскопичность быстро убывает в ряду образцов от $R = C_{10}H_{21}$ до $R = C_{18}H_{37}$. Относительно высока она у технической смеси с $R = C_{12}, C_{14}$ – увеличение массы образца за 48 ч составило 9 %.

По данным термогравиметрии индивидуальные ДМАГХ устойчивы, по крайней мере, до температуры $190^\circ C$, и изменения массы образцов не происходит. У ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$ наблюдалась медленная убыль массы на 10 % в интервале $20 - 190^\circ C$. При температурах выше $200^\circ C$ начиналось термическое разложение всех образцов ДМАГХ с экзотермическими эффектами, сопровождающееся образованием газообразных продуктов и значительной потерей массы.

В ряду ДМАГХ был изучен характер зависимости величины поверхностного натяжения (σ) растворов ДМАГХ от концентрации их водных растворов. Измеряли (σ) сталагмометрическим методом, расчет вели по формуле (1):

$$\sigma_x = \sigma_o \frac{m_x n_o}{m_o n_x}, \quad (1)$$

где σ_x и σ_0 – поверхностное натяжение исследуемого раствора и воды ($\text{мДж}/\text{м}^2$), m_x и m_0 – массы растворов ДМАГХ и воды, вытекающих из заданного объема сталагмометра (г), n_x и n_0 – число капель раствора ДМАГХ и воды, вытекающих из заданного объема сталагмометра

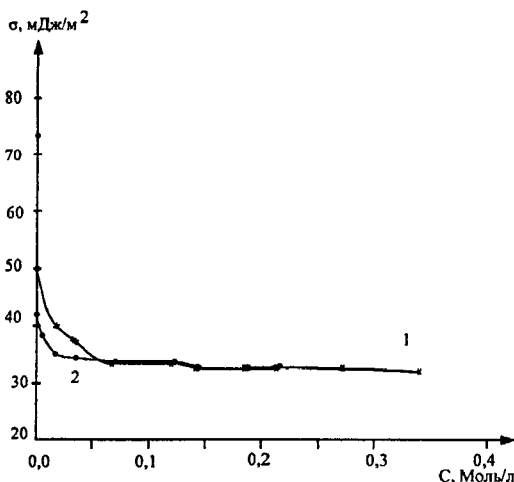


Рис 1 Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ДМАГХ. Радикал R 1 – C_{14} , 2 – C_{12} C_{14}

поверхностного слоя молекулами ПАВ, при этом адсорбция достигает предельного значения, дальнейшее введение ПАВ приводит к образованию мицелл в объеме раствора и не сказывается на величине поверхностного натяжения раствора. Рост концентрации ПАВ, вероятно, вызывает переход от сферических мицелл, образующихся в растворах при небольших концентрациях ПАВ, к асимметричным, несферическим, что отражается на состоянии поверхностного слоя. С этими изменениями может быть связано наличие следующего участка изотермы, на котором происходит дальнейшее постепенное понижение поверхностного натяжения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованный ряд ДМАГХ относится к классу сильных ПАВ (табл. 2). В гомологическом ряду ДМАГХ значения $C_{\text{мин}}$, при которых достигаются минимальные значения $\sigma_{\text{мин}}$, снижаются с ростом длины радикала. Это связано с тем, что в гомологических рядах ПАВ с увеличением длины углеводородного радикала сильно возрастает поверхностная активность.

На рис. 1 приведены изотермы поверхностного натяжения растворов ДМАГХ с $R = C_{14}H_{29}$ (кривая 1) и технической смеси с $R = C_{12}, C_{14}$ (кривая 2). Изотермы реагентов с радикалами $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$ и $C_{16}H_{33}$ аналогичны приведенным на рис. 1, за исключением ДМАГХ с $R = C_{18}H_{37}$. В области малых концентраций ДМАГХ величина поверхностного натяжения (σ) резко снижается, после чего уменьшение поверхностного натяжения с ростом концентрации замедляется. Падающая ветвь кривой отражает процесс постепенного заполнения

Таблица 2

Минимальные значения поверхностного натяжения водных растворов
ДМАГХ при $T=20^{\circ}\text{C}$

№	Радикал, R	σ_{min} , мДж/м ²	C_{min} ДМАГХ, моль/л
1	$C_{10}H_{21}$	40	$1 \cdot 10^{-1}$
2	$C_{12}H_{25}$	36	$5 \cdot 10^{-2}$
3	$C_{14}H_{29}$	34	$5 \cdot 10^{-2}$
4	C_{12}, C_{14}	34	$2 \cdot 10^{-2}$
5	$C_{16}H_{33}$	34	$2 \cdot 10^{-3}$
6	$C_{18}H_{37}$	~67,4	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Концентрация, при которой начинается мицеллообразование, является одним из важнейших параметров, характеризующих фазы изотропных растворов ПАВ в системах смесей «ПАВ – растворитель». Каждый из членов гомологического ряда ДМАГХ характеризуется наличием двух ККМ. Значения ККМ были определены кондуктометрически по наличию перегибов на графиках зависимости удельной электропроводности от концентрации. Значения ККМ₁ удовлетворительно согласуются с концентрациями C_1 , при которых достигается образование мономолекулярного слоя на изотермах поверхностного натяжения, ККМ₂ соответствуют концентрациям, при которых осуществляется переход сферических мицелл в мицеллы асимметричной несферической формы (табл. 3)

Таблица 3

Значения ККМ и концентраций предельного заполнения адсорбционного
слоя водных растворов ДМАГХ

Радикал R	ККМ · 10 ² моль/л		$C_1^{**} \cdot 10^2$, моль/л
	ККМ ₁ *	ККМ ₂ *	
$C_{10}H_{21}$	7,0	27,0	9,0
$C_{12}H_{25}$	4,0	15,0	5,0
$C_{14}H_{29}$	4,5	14,0	5,0
C_{12}, C_{14}	2,7	6,1	3,0
$C_{16}H_{33}$	0,19	0,65	0,2
$C_{18}H_{37}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$

* Получены кондуктометрически, ** получены из изотерм поверхностного натяжения

По полученным данным был проведен расчет инкремента адсорбционного потенциала ΔW (вклад одного звена CH_2 в работу адсорбции) при $\sigma_x=68$ мДж/м². Данное значение (σ) лежит в области линейного участка изотермы поверхностного натяжения для всех членов изученного ряда ДМАГХ и отвечает условию $C_{\text{ДМАГХ}} \rightarrow 0$. Поверхностную активность G можно определить по формуле (2)

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = RT\delta \exp\left(\frac{W_0 + n\Delta W}{RT}\right), \quad (2)$$

где δ – толщина адсорбционного слоя (м), W_0 – работа адсорбции полярных групп (Дж/моль); n – число метиленовых групп; ΔW – вклад одного метиленового звена в работу адсорбции (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К), T – температура (К)

Из уравнения (2) следует, что для гомологического ряда зависимость в координатах $\ln C_{\Delta\sigma}$ – n должна быть линейной с тангенсом угла наклона прямой $\text{tg}\alpha = \Delta W / RT$, где $C_{\Delta\sigma}$ – концентрация ПАВ, вызывающая снижение поверхностного натяжения на величину $\Delta\sigma$

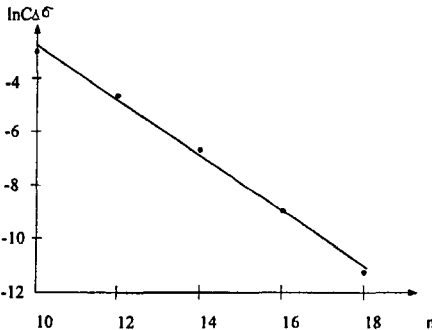


Рис 2. Влияние длины радикала на поверхностную активность ДМАГХ $[(\text{CH}_3)_2\text{RNNH}_2]_{\text{ср}}$. $C_{\Delta\sigma}$ – концентрация ДМАГХ (моль/л), n – число метиленовых групп в радикале R

несколько меньше теоретического (~2,7 кДж/моль) Такое отклонение возможно в силу большого числа углеродных атомов в радикале ($n=10-18$, тогда как $\Delta W_{\text{теор}}$ соответствует $n=3-6$) и, следовательно, значительного бокового когезионного взаимодействия поверхностных молекул ДМАГХ

На практике ПАВ применяются в виде смесей двух и более компонентов Поскольку композиции ПАВ могут обладать более высокой мицеллообразующей и солюбилизующей

способностью, это может служить средством регулирования эффективности действия ПАВ В связи с этим был исследован технический ДМАГХ с радикалами C_{12} , C_{14} , который под шифром ЧГС-1214 предложен в качестве флотореагента для шламовой флотации калийных руд

Из рис 1 видно, что композиция с $R = C_{12}$, C_{14} относится к классу сильных ПАВ Ее поверхностную активность определяет ДМАГХ с $R = C_{14}H_{29}$, как более поверхностно-активный При концентрациях 0,06 моль/л изотермы технической смеси и индивидуального соединения с $R = C_{14}H_{29}$ практически сливаются. Техническая смесь является более эффективным ПАВ и снижает поверхностное натяжение воды до 35 мДж/м^2 уже при концентрации 0,03 моль/л, тогда как более активный ДМАГХ с $R = C_{14}H_{29}$ дает аналогичные значения (σ) при концентрации примерно 0,06 моль/л

Четвертая глава посвящена изучению поверхностно-активных свойств ДМАГХ и практическому применению результатов исследований

Одной из важнейших характеристик ПАВ является их солюбилизирующая способность. В гомологическом ряду ДМАГХ с увеличением длины радикала солюбилизирующая способность возрастает, что связано с ростом поверхностной активности в соответствии с правилом Траубе-Дюкло. Максимальные значения солюбилизирующей способности приходятся на значения концентраций ПАВ, близких к $ККМ_2$, при которых осуществляется переход от сферических мицелл к мицеллам более сложной формы.

Отличия в механизме солюбилизации ПАВ различной природы приводят к возникновению ряда особенностей на кривых «концентрация солюбилизата – концентрация ПАВ» и «солюбилизирующая способность S – концентрация ПАВ» (рис 3 а, б)

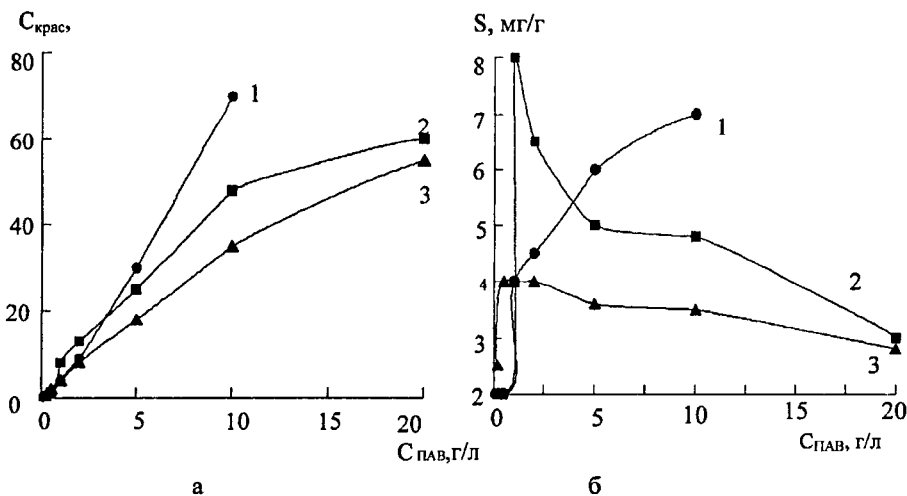


Рис 3 Зависимость концентрации солюбилизированного красителя (а) и солюбилизирующей способности (б) от концентрации ПАВ. 1 – ЧГС-1214 (ДМАГХ с $R=C_{12}, C_{14}$); 2 – «Неонол АФ 9-12»; 3 – «Оксифос Б»

Для «Неонола АФ 9-12» и «Оксифоса Б» зависимость концентрации солюбилизата от концентрации ПАВ стремится к постоянному значению, тогда как в случае ДМАГХ с $R=C_{12}, C_{14}$ наблюдается тенденция данной зависимости к дальнейшему росту. Зависимости (S) от концентрации ПАВ для «Неонола АФ 9-12» и «Оксифоса Б» характеризуются наличием максимумов, тогда как аналогичная зависимость для ДМАГХ с $R=C_{12}, C_{14}$ экстремумов не имеет. Следовательно, при использовании водных растворов трех упомянутых ПАВ с концентрациями 5 – 10 г/л наиболее эффективным солюбилизатором, способным растворять наибольшие количества загрязнений, является ДМАГХ с $R=C_{12}, C_{14}$

Смачиваемость поверхности можно характеризовать значением краевого угла (θ), которое определялось методом пузырьков. Из определенных значений краевых углов смачивания ДМАГХ и известных ПАВ других классов («Оксифос Б» – анионоактивное ПАВ и «Неонол АФ 9-12» – неионогенное ПАВ) следует, что все исследованные соединения являются смачивателями. То есть они гидрофилизуют поверхность стекла, уменьшая краевой угол смачивания на границе стекло – раствор ПАВ (краевой угол на границе стекло – вода равен 44°). При этом «Неонол АФ 9-12» является в этом отношении наиболее активным, за исключением концентрации 1 г/л (рис 4). В этом случае минимальное значение краевого угла наблюдалось для ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$ (ЧГС-1214).

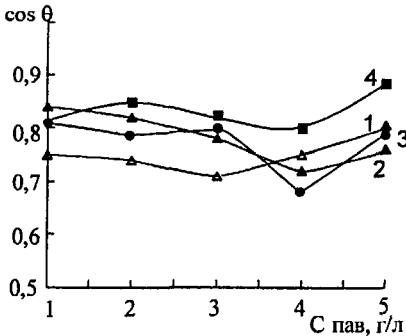


Рис 4 Изотермы краевого угла смачивания водных растворов ПАВ: ДМАГХ (1 – $R = C_{12}$, 2 – $R = C_{12}, C_{14}$), 3 – Оксифос Б, 4 – Неонол АФ 9-12

Как следует из представленных кривых, зависимость $\cos \theta - C_{\text{ПАВ}}$ носит немонотонный характер как для ПАВ, представляющих собой индивидуальные соединения (ДМАГХ с $R = C_{12}$), так и для ПАВ, являющихся смесями («Неонол АФ 9-12», «Оксифос Б», ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$). Такой характер зависимости связан с особенностями строения поверхностного слоя и мицеллообразования с ростом концентрации ПАВ.

Присутствие ПАВ в растворах способствует образованию пен. За

характеристику устойчивости пены обычно принимают время от момента ее возникновения до полного разрушения. Изучение пенообразования в водных растворах ПАВ показало, что для всех исследованных веществ зависимость изменения объема пены во времени носит симбатный характер: быстрое уменьшение объема в начальный момент времени, далее – сохранение практически постоянного его значения (рис 5). Из рис 5 следует, что ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$ дает максимальную высоту пенного столба в начальный момент времени, однако пена его менее устойчива в сравнении с «Неонолом АФ 9-12» и «Оксифосом Б». Была изучена зависимость изменения объема пены во времени при различной концентрации ПАВ (рис 6). В большинстве случаев пены, полученные при высоких концентрациях ПАВ ($C > 30$ г/л) мало устойчивы. Это можно объяснить тем, что с ростом концентрации возрастает вязкость адсорбционных слоев ПАВ, они «утяжеляются», что приводит к более быстрому разрушению пены.

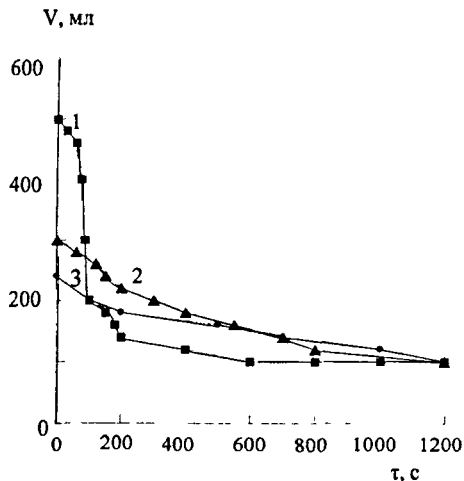


Рис 5 Влияние природы ПАВ на устойчивость пены 1 – ДМАГХ с $R = C_{12}C_{14}$, 2 – «Неонол АФ 9 – 12», 3 – «Оксифос Б» Концентрация ПАВ 5 г/л

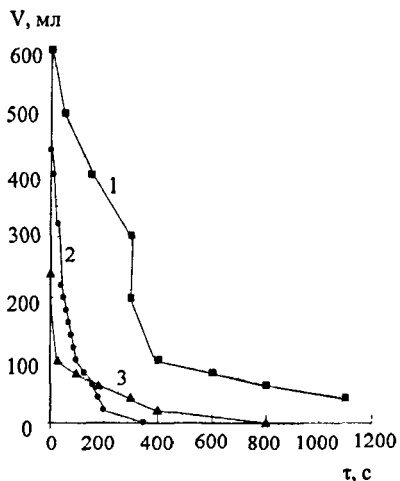


Рис 6 Изменение объема пены водного раствора ДМАГХ ($R = C_{12}H_{25}$) во времени при различной концентрации ПАВ (г/л) 1 – 18, 2 – 36, 3 – 9

Данные о максимальном «времени жизни» пен приведены в табл 4 Наиболее устойчивые пены наблюдались в области концентраций, соответствующих образованию насыщенного адсорбционного слоя или близких к ним

Таблица 4

Кинетическая устойчивость пен, полученных из водных растворов ПАВ

ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$, соответствующие максимально устойчивой пене, г/л	Время жизни пены, с	ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$, соответствующие максимально устойчивой пене, г/л	Время жизни пены, с
$R=C_{10}H_{21}$	60	1600	$R=C_{12}C_{14}$	30	1300
	7,5	800		15	1300
$R=C_{12}H_{25}$	18	1100	Оксифос Б	7,5	1000
	9	800		3,75	1200
$R=C_{14}H_{29}$	35	1100	Неонол АФ 9-12	20	1000
	17	1100		10	1100
$R=C_{18}H_{37}$	0,04	800		2,5	1200
				1,25	1500

Моющую способность растворов ПАВ в отношении загрязнителей смазки «Циатим-221» и индустриального масла М-20 определяли весовым методом на пластинах из стали СТ 20 (табл. 5).

Из нее следует, что для всех ПАВ моющая способность в отношении масла М-20 выше, чем для смазки Циатим-221, лучшие результаты (96 – 99 %) получены для ДМАГХ с $R = C_{18}$ и ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$ (92 %) «Неонол АФ 9-12» и «Оксифос Б» уступают ДМАГХ (лучшие результаты 59 и 92 %) В отношении смазки «Циатим-221» лучшие результаты получены для ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$ «Неонол АФ 9-12» и «Оксифос Б» в этом случае оказались малоэффективными. Полученные результаты коррелируют с выше исследованными поверхностно-активными свойствами ДМАГХ на границе раздела вода – воздух и определяются, главным образом, значением поверхностного натяжения и образованием мицеллярных структур. Сравнивая моющую способность с результатами кинетической устойчивости пен (рис. 5, 6), можно отметить, что наилучшая моющая способность всех ПАВ соответствует концентрациям максимально устойчивых пен

Таблица 5

Моющая способность водных растворов ПАВ на стали СТ 20

ПАВ	С, г/л	Моющая способность, %		ПАВ	С, г/л	Моющая способность, %	
		М-20	Циатим-221			М-20	Циатим-221
$R = C_{10}H_{21}$	12,5	91±4	81±3	$R = C_{18}H_{37}$	0,25	98±2	26±2
	3,0	78±3	19±2		0,125	99±1	19±2
	1,5	67±2	25±2	Оксифос Б	25,0	55±2	1,0±0,2
ЧГС – 1214 ($R = C_{12}, C_{14}$)	2,0	92±4	94±4		12,5	41±2	1,4±0,3
	1,0	86±3	51±2	6,25	59±3	4,5±0,3	
	0,5	85±3	22±2	1,56	66±3	4,9±0,5	
	0,25	83±3	35±3	Неонол АФ 9-12	5,0	89±3	9,8±1,0
	0,125	81±3	35±3		2,5	86±3	4,6±0,5
$R = C_{18}H_{37}$	1,0	85±2	8,0±1		1,25	92±2	7,2±1,0
	0,5	96±3	13±2	0,625	89±4	14,0±1,0	

Для решения вопроса о возможности использования ДМАГХ в качестве флотореагентов необходимы данные о влиянии ионной силы раствора на их поверхностную активность, поскольку, например, суспензии, из которых проводят шламовую флотацию калийных руд, обладают высокой ионной силой. Введение сильных электролитов (1,34 моль/л KCl и 3,73 моль/л NaCl) в водный раствор ПАВ привело к значительному снижению поверхностного натяжения на границе раствор – воздух по сравнению с поверхностным натяжением на границе вода – воздух, а значения σ_{\min} для ДМАГХ с радикалами C_{10} и C_{12} со-

ставили соответственно 25 и 23 мДж/м², тогда как в отсутствие электролита составляли около 35 мДж/м² (табл 6)

Таблица 6

Влияние электролита на растворимость и ККМ ДМАГХ и НПАВ «Неонол АФ 9-12»

Реагент	Растворимость, г/л		$\sigma_{\text{тип}}$, мДж/м ²		Значения ККМ, г/л			
	H ₂ O	Раствор (NaCl+KCl)	H ₂ O	Раствор (NaCl+KCl)	H ₂ O		Раствор (NaCl+KCl)	
					ККМ ₁	ККМ ₂	ККМ ₁	ККМ ₂
R=C ₁₀ H ₂₁	>333	25	40	25	6,6	15,5	0,7	11,1
R=C ₁₂ H ₂₅	343	20	36	23	2,0	10,0	1,3	10,0
R=C ₁₄ H ₂₉	268	<0,1	34	23	0,8	12,5	-	-
R=C ₁₆ H ₃₃	20	<0,1	34	-	0,4	0,6	-	-
R=C ₁₈ H ₃₇	2	-	66	-	0,003	0,02	-	-
R=C ₁₂ , C ₁₄	>100	1	35	23	2,8	38,9	0,3	13,4
Неонол АФ 9-12	20	18	35	30	0,4	2,4	0,3	2,7

Увеличение ионной силы раствора приводит к существенному росту кривизны начального участка изотермы поверхностного натяжения по сравнению с

водным раствором (рис 7) Одной из причин этого явления может быть частичная дегидратация полярных групп поверхностно-активных ионов в присутствии электролита и, вследствие этого, их высаливание, приводящее к снижению растворимости Так, в случае ДМАГХ с R=C₁₀ и C₁₂ растворимость снизилась с ~300 г/л до ~20 г/л, остальные члены гомологического ряда выделялись в виде самостоятельной фазы при ничтожно малых концентрациях, в связи с чем изотермы поверхностного натяжения в модельном растворе для них не снимали Данные по растворимости ДМАГХ в дистиллированной воде и в модельном солевом

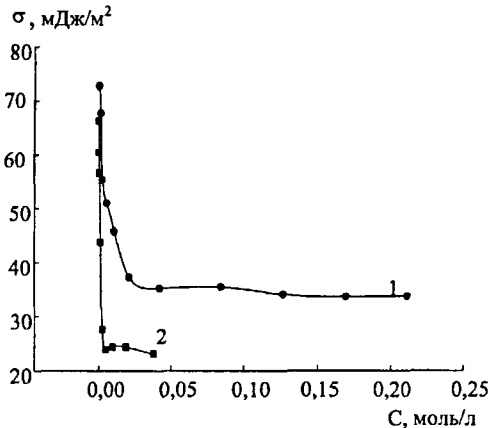


Рис 7 Изотермы поверхностного натяжения ДМАГХ (R=C₁₂H₂₅) в дистиллированной воде (1) и в модельном солевом растворе (2)

растворе, а так же результаты определения ККМ представлены в табл. 6

Введение сильного электролита в растворы ПАВ привело к повышению их мицеллообразующей способности, то есть к снижению значений ККМ. Причем снизилась не только ККМ₁, но и ККМ₂ (табл 6) Это явление объясняется понижением степени диссоциации ПАВ в ходе мицеллообразования, уменьшением заряда мицелл, их агрегацией и образованием надмицеллярных структур, что сопровождалось увеличением вязкости при концентрации ПАВ, превышающей ККМ₂. Сравнение поверхностно-активных свойств «Неонола АФ 9-12» и «ЧГС-1214» (ДМАГХ с R = C₁₂ C₁₄) показало, что в дистиллированной воде изотермы поверхностного натяжения обоих ПАВ симбатны и практически сливаются, σ_{min} для обоих веществ составляют ~35 мДж/м² (рис 8) Введение электролита приводило к снижению минимального значения поверхностного натяжения в обоих случаях (рис 9), хотя для «Неонола АФ 9-12» этот эффект выражен слабее (σ_{min} ~30 мДж/м²), чем для «ЧГС-1214», для которого σ_{min} снижается до 23 мДж/м². Значения ККМ для «Неонола АФ 9-12» в модельном растворе и дистиллированной воде практически равны Эти особенности связаны с природой исследуемых ПАВ.

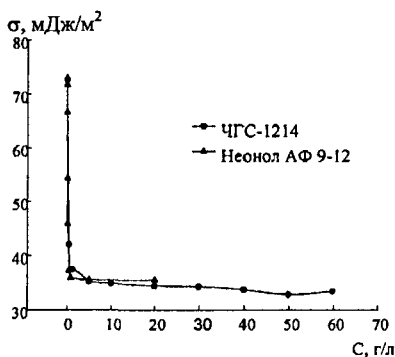


Рис 8 Изотермы поверхностного натяжения ЧГС-1214 (ДМАГХ с R=C₁₂, C₁₄) и «Неонола АФ 9-12» в дистиллированной воде.

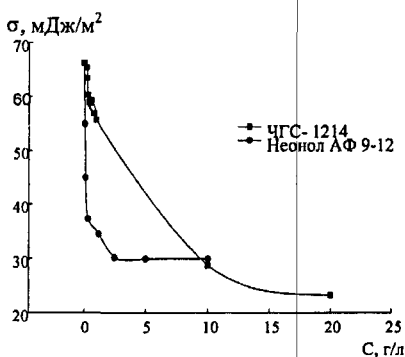


Рис 9 Изотермы поверхностного натяжения ЧГС-1214 (ДМАГХ с R=C₁₂, C₁₄) и «Неонола АФ 9-12» модельном солевом растворе.

Для ионогенного ПАВ введение электролита, содержащего ион, одинаковый с противоионом ПАВ, зависимость ККМ от концентрации противоиона C_i выражается формулой 3.

$$\ln KKM = \text{const} - K_g \ln C_i, \quad (3),$$

где K_g – безразмерная константа, характеризующая влияние противоионов на электрическую энергию образования мицеллы

Введение электролитов подавляет факторы, препятствующие мицеллообразованию, что выразилось в снижении $ККМ_1$ и $ККМ_2$ и наблюдалось не только для мицелл индивидуальных веществ, но и для мицелл смешанного типа (табл 6) В растворах неионогенных ПАВ мицеллообразование не связано с электрическим взаимодействием вследствие электронейтральности мицеллообразующих частиц, поэтому введение электролита слабо влияет на $ККМ$ «Неонол АФ 9-12»

Из рис 9 следует, что в концентрированных солевых растворах использование «ЧГС-1214» (ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$) в концентрациях, превышающих 10 г/л, является более эффективным по сравнению с «Неонолом АФ 9-12», поскольку ЧГС-1214 в этих условиях проявляет большую поверхностную актив-

ность (сильнее снижает поверхностное натяжение и имеет более низкие значения $ККМ$)

Приведенные выше результаты исследований позволили предложить ряд практических применений ДМАГХ

ДМАГХ с $R = C_{12}, C_{14}$ проявил антисептические свойства для защиты целлюлозосодержащих материалов, например, древесины, одновременно по отношению к дереворазрушающим и деревокрашивающим грибам. Препарат предложен для защиты древесины от грибов синевы и плесени в период транспортировки и сушки, а также защиты древесины от дереворазрушающих грибов

в условиях периодически проходящего увлажнения Благодаря наличию сильных поверхностно-активных свойств антисептик хорошо поглощается древесиной

Сохранность образцов 100 % наблюдалась при использовании водных растворов антисептика в концентрациях 1,0 – 0,25 % масс Эффективность антисептика по отношению к деревокрашивающим грибам оценивали по вероятностному методу, предложенному Беленковым Д.А, на образцах свежей сосны Из пробит-графика (рис 10) следует, что вероятности защиты древесины 50 % (по пробиту 5) соответствует доза антисептика ~0,063 %, а 95 %-ному уровню (пробит 6,65) – 0,11 % масс Пробит – анализ дает возможность определить дозу антисептика, которая обеспечивает заданный уровень вероятности защиты древесины

Проверена возможность применения ДМАГХ – аналогов четвертичных аммониевых солей в качестве анионообменных экстрагентов Для этого, прежде

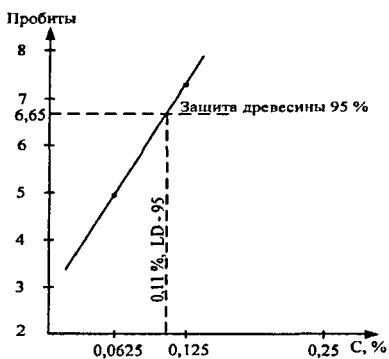


Рис 10. Пробитированный график токсического действия «Гидразекс – 2» на плесчатый домовый гриб

всего, определены коэффициенты распределения ДМАГХ между водной и органической фазами, так как этот показатель определяет возможность применения реагентов в жидкостной экстракции. В качестве растворителя был выбран 2-этилгексанол (табл. 7) и некоторые смеси растворителей.

Таблица 7

Коэффициенты распределения (D_x) ДМАГХ между 0,1 моль/л H_2SO_4 и 2-этилгексанолом (2-ЭГ). $V_o : V_a = 1 : 10$, встряхивание 3 мин, отстаивание 30 мин

Радикал R	M	Начальная концентрация ДМАГХ в 2-ЭГ $C_o \cdot 10^2$, моль $л^{-1}$	Концентрация ДМАГХ в рафинате $C_a \cdot 10^3$, моль $л^{-1}$	D_x^*	lgD_x
$C_{14}H_{29}$	292,5	10,0	1,42	60	1,78
$C_{16}H_{33}$	320,5	9,3	0,44	201	2,30
$C_{18}H_{37}$	348,5	7,2	0,106	659	2,82

* Среднее из пяти опытов

Коэффициенты распределения (D) ДМАГХ между водной и органической фазами рассчитывали по формуле (4)

$$D = \frac{C_o - C_a \frac{V_a}{V_o}}{C_a} \quad (4)$$

где C_o – начальная концентрация ДМАГХ в органическом слое, моль/л; C_a – концентрация ДМАГХ в водном слое после разделения фаз, моль/л, V_a и V_o – объемы водной фазы и органической фазы, $см^3$

Из табл. 7 видно, что с ростом длины радикала с C_{14} до C_{18} коэффициент распределения D возрастает с 60 до 659. При использовании в качестве растворителя смеси 2-ЭГ – ксилол (1.1) коэффициент (D_x) для ДМАГХ с $R = C_{18}H_{37}$ оказался равен 1150, что свидетельствует о меньшем, чем из 2-этилгексанола, уносе реагента с водной фазой. Известно, что в гомологическом ряду экстрагентов, в зависимости от длины радикалов, выполняется соотношение (5)

$$lgD_x = lgD_o + h n, \quad (5)$$

где D_o и D_x – коэффициенты распределения эталонного и искомого реагента, зависящие от природы органического растворителя, n – число дополнительно вводимых в молекулу реагента метиленовых групп; h – параметр, отражающий вклад одной CH_2 -группы в изменение коэффициента распределения.

Параметр h , рассчитанный по данным табл. 7, равен 0,26. Для экстракции пригодны реагенты с коэффициентом распределения $lgD_x > 3$. Из рис. 11 легко найти ДМАГХ с оптимальной длиной радикала R . Например, значению $lgD_x = 3,3$ соответствует $R = C_{20}$, а общая сумма углеродных атомов в экстрагенте должна быть не менее 22.

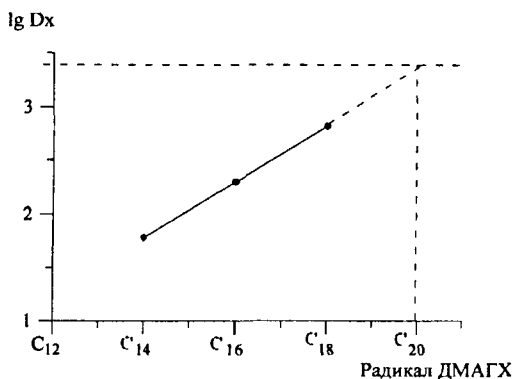


Рис 11 Зависимость логарифма коэффициента распределения ($\lg D_x$) ДМАГХ между водой и 2-ЭГ от длины радикала

Проведено изучение экстракции анионов металлоксидов: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с ДМАГХ с радикалом $R = \text{C}_{16}$ в 1-АмОН и MoO_4^{2-} – с радикалом $R = \text{C}_{18}$ в смеси 2-ЭГ – ксилол (1:1). Максимальное извлечение Cr(VI) с ДМАГХ ($R = \text{C}_{16}$) наблюдалось при pH 1 – 4 ($E = 80 - 84\%$), Mo(VI) с ДМАГХ ($R = \text{C}_{18}$) – при pH 0,8 – 4,5 ($E \geq 90\%$)

Перспективно применение ДМАГХ в составе моющих композиций Моющая и солибилизирующая способность технической

смеси ДМАГХ с $R = \text{C}_{12}, \text{C}_{14}$ значительно превышают аналогичные характеристики для «Неонола АФ 9-12» и «Оксифоса Б». В совокупности с низкой токсичностью ДМАГХ (3-й класс опасности) это создает возможность его использования в качестве основы для создания пожаробезопасных, низкоконцентрированных, экологически мягких водно-органических моющих композиций

В приложениях приведены экспертное заключение об эффективности препарата «Гидразекс –2» (ДМАГХ с $R = \text{C}_{12}, \text{C}_{14}$) для защиты свежих лесопиломатериалов от повреждения окрашивающими грибами и акт по результатам лабораторных испытаний биоцидной присадки «Гидразекс –2» в эмульсии «ВЭЛС»

Выводы

1 Определены физико-химические и коллоидно-химические свойства в гомологическом ряду ДМАГХ с радикалами $\text{C}_{10}, \text{C}_{12}, \text{C}_{14}, \text{C}_{16}, \text{C}_{18}$ и технической смеси $\text{C}_{12}, \text{C}_{14}$ растворимость, гигроскопичность, термическая и химическая устойчивость, величины поверхностного натяжения на границе водный раствор – воздух, ККМ, позволяющие оценить их возможность использования как ПАВ

2 Определены значения ККМ_1 , соответствующие образованию мономолекулярного адсорбционного слоя, и ККМ_2 , соответствующие переходу сферических мицелл в асимметричные несферические ДМАГХ относятся к сильным катионогенным ПАВ. Поверхностная активность, мицеллообразующая способность с ростом радикала от C_{10} до C_{18} возрастает

3 Изучены солибилизирующая и моющая способности, концентрационные зависимости краевых углов смачивания, а также кинетика пенообразования ДМАГХ и ПАВ «Неонол АФ 9-12» и «Оксифос Б». Показано, что моющая спо-

способность ДМАГХ выше, чем у известных ПАВ и соответствует концентрациям максимально устойчивых пен.

4 Показано, что рост ионной силы раствора приводит к увеличению поверхностной активности ДМАГХ и резко снижает растворимость и ККМ

5 Изученные ДМАГХ испытаны и предложены в качестве антисептиков для древесины, потенциальных анионообменных экстрагентов, компонентов моющих средств, биоцидов для водных эмульсий «ВЭЛС»

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Александрова Г А , Дроздецкий А Г , Ковальчук И Н Казакова Л В , Леснов А Е , Насртдинова Т Ю , Радушев А В , Тетерина Н Н Реагенты многофункционального действия на основе 1,1-диметилгидразина / Сб «Научно-техн потенциал Западного Урала в области конверсии ВПК» Доклады международного семинара. 17 – 23 июня 2001 Пермь. ПНЦ УрО РАН 2001 С. 18 – 22

2. Щербань М Г , Радушев А В , Насртдинова Т.Ю Тетерина Н Н , Бубякина Т.В Коллоидно-химические свойства гомологов 1,1-диметил-1-алкилгидразиний хлорида // Ж прикл химии 2004 Т 77, вып 11 С 1861 – 1864.

3. Щербань М Г , Насртдинова Т Ю , Кладова Н А , Радушев А В , Бубякина Т В Влияние ионной силы раствора на поверхностно-активные свойства 1,1-диметил-1-алкилгидразиний хлоридов // Ж прикл. химии 2006 Т 79, вып 1 С 2011 – 2013.

4 Патент 2245244 РФ. МПК7 В 27 К 3/52, Д 06М 13/46, А 01 N 33/26 33/12. Антисептик для защиты целлюлозосодержащих материалов / Радушев А В , Беленков Д А , Насртдинова Т Ю // БИ 2005. № 3

5 Зубарева Г.И., Насртдинова Т Ю Флотационная очистка водного раствора от соединения хрома (VI) // ЭКВАТЭК – 2000 IV международный конгресс «Вода: экология и технология» Москва, 2000 Тез докл М 2000 С. 509

6 Насртдинова Т.Ю, Радушев А.В, Чернова Г В 1-Алкил-1,1-диметилгидразиний хлориды как потенциальные анионообменные экстрагенты / Региональная научная конференция «Методы аналитического контроля материалов и объектов окружающей среды». Тез докл Пермь· 2001. С. 158

7 Щербань М Г , Радушев А.В , Кладова Н А , Насртдинова Т Ю О возможностях использования продуктов переработки N,N-диметилгидразина для создания новых экологически мягких ПАВ / Всероссийская конференция «Техническая химия. Достижения и перспективы» Пермь, 5 – 9 июня 2006. Сборник докладов. Пермь· 2006 С 428 – 430.

8. Щербань М.Г , Радушев А В , Кладова Н Н Насртдинова Т.Ю Поверхностно-активные свойства в ряду 1,1-диметил-1-алкилгидразиний хлоридов // Ж. прикл. химии. 2007 Т 80, № 3. С 430 – 434

Подписано в печать 18.04.2007. Формат 90×60/16.

Усл. печ л. 1,0

Бумага ВХИ Набор компьютерный.

Тираж 100 экз Заказ № 250к/2007

Отпечатано в типографии ИД “Пресстайм”
Адрес 614025, г. Пермь, ул Героев Хасана, 105