

На правах рукописи

Тихова Алина Александровна

**Коллоидно-химические эффекты
в процессе окислительной деструкции
неионогенных поверхностно-активных веществ
в водных растворах**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре общей химии ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Глухарева Надежда Александровна
ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,
доцент кафедры общей химии

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Михаленко Ирина Ивановна
ФГАОУ ВПО «Российский университет дружбы народов»,
профессор кафедры физической и коллоидной химии

кандидат химических наук, доцент
Богданова Юлия Геннадиевна
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
старший научный сотрудник кафедры коллоидной химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «15» сентября 2015 года на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в 14:00 в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «15» июля 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Особое место среди способов химической деструкции устойчивых экополлютантов занимает использование окислительных систем на основе пероксида водорода – экологически чистого окислителя, образующего воду в качестве продукта восстановления. В этом отношении значительный интерес представляют системы, содержащие катионы переходных металлов в качестве катализаторов радикального распада H_2O_2 , наиболее эффективными из которых считаются системы Фентона и Раффа, включающие пероксид водорода и соли двух- либо трехвалентного железа соответственно. Их использование в сочетании с УФ-облучением или озонированием позволяет достичь полной минерализации органических соединений в мягких условиях.

Механизм действия указанных окислительных систем сложен и до конца не выяснен. Известно, что он имеет радикально-цепной характер и включает много элементарных стадий, в том числе стадий взаимопревращения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Процесс сопровождается образованием на начальном этапе высокоактивных $\cdot OH$ -радикалов, для чего необходимо поддерживать pH в узком интервале 2,7-3,5, что объясняется влиянием кислотности среды на состояние железа в растворе и, следовательно, на механизм диспропорционирования H_2O_2 . Очевидно, что в результате гидролиза в системах Фентона и Раффа могут образовываться гидроксокомплексы железа, имеющие тенденцию к полимеризации. В результате процессы, проходящие в окислительной системе, могут осложняться агрегацией коллоидных частиц гидроксида железа. Однако до сих пор в литературе окисление органических веществ пероксидом водорода в присутствии ионов железа рассматривается как гомогенно-катализируемая радикальная реакция и роль процессов агрегации в механизме не учитывается.

В последние годы появились работы, в которых изучается действие систем Фентона и Раффа на некоторые поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водных растворах. В частности установлено, что система Раффа, включающая соли трехвалентного железа, способна эффективно разлагать этоксилаты алкилфенолов – неионогенные ПАВ (НПАВ), характеризующиеся низкой биоразлагаемостью, при их концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Сложность изучения кинетики окислительной деструкции ПАВ обусловлена многостадийностью процесса окисления, образованием смесей разнообразных промежуточных продуктов. Кроме того, можно предположить, что способность молекул НПАВ к самоорганизации в водных растворах и адсорбции на границах раздела фаз может вносить свой вклад в механизм окисления наряду с полимеризацией гидроксокомплексов железа, а также влиять на его эффективность. Поэтому актуальным является изучение коллоидно-химических эффектов процесса окислительной деструкции ПАВ с использованием ряда

современных методов. Ранее в работах по химической деструкции ПАВ эти явления не описывались.

Цель работы – установление коллоидно-химических эффектов в процессе окислительной деструкции в водных растворах оксиэтилированных НПАВ различного строения, а также оценка влияния на них различных факторов.

Были поставлены следующие задачи:

– определение коллоидно-химических характеристик изучаемых НПАВ, установление температурных и концентрационных границ существования их истинных и мицеллярных растворов;

– исследование процессов агрегации в ходе окислительной деструкции этоксилатов алкилфенолов системой Раффа, оценка влияния состояния НПАВ в исходном растворе на эффективность разложения;

– установление влияния строения и поверхностной активности субстрата на полимеризацию гидроксокомплексов железа в процессе окисления;

– оценка влияния температуры и фонового электролита на процессы агрегации и на эффективность окисления.

Научная новизна работы. Доказано, что окислительная деструкция системой Раффа органических веществ различного строения происходит в микрогетерогенной системе с образованием агрегатов гидроксида железа, непосредственно участвующих в разложении. Установлено, что процесс деструкции сопровождается адсорбцией молекул субстрата на поверхности таких частиц. С использованием методов трансмиссионной электронной микроскопии и динамического светорассеяния осуществлена визуализация процесса. Выявлена принципиальная возможность окислительной деструкции НПАВ типа этоксилатов алкилфенолов в истинном, мицеллярном и везикулярном растворах, сопровождающаяся разрушением агрегатов ПАВ уже на начальном этапе окисления.

Практическая значимость. В работе показано, что описываемый способ окислительной деструкции эффективен в отношении истинных, мицеллярных и везикулярных растворов НПАВ, а также полимерных глобул полиэтилен- и полипропиленгликолей. Установлено, что деструкция различных субстратов системой Раффа протекает в микрогетерогенной системе, что дает предпосылки к разработке дополнительных методов очистки воды от поверхностно-активных загрязнителей.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (госконтракт от 12 мая 2010 г. № П397), а также Министерства образования и науки в рамках базовой части госзадания № 38532011 от 17 января 2012 года.

Апробация работы. Результаты работы были доложены и обсуждены на следующих научных мероприятиях: IV Международной конференции по

коллоидной химии и физико-химической механике IC-CCPCM 2013 (Москва, 30 июня – 5 июля 2013 г.), XIX Международной конференции по химической термодинамике в России RCST-2013 (Москва, 24-28 июня 2013 г.), Международной конференции «Ломоносов 2013» (Москва, 8-13 апреля 2013 г.), Научной сессии Научного совета по коллоидной химии и физико-химической механике РАН (Белгород, 7-9 сентября 2009 г.), Молодежной конференции «Международный год химии» (Казань, 8-9 октября 2011 г.), Всероссийской конференции с элементами школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Белгород, 14-17 сентября 2010 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 9 работах, в том числе – в 3 статьях в журналах из списка ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, включает 40 рисунков, 8 таблиц. Библиография содержит 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определена ее научная новизна, сформулированы основные цели и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературы по теме исследования. Описаны окислительные системы, основанные на каталитическом разложении пероксида водорода ионами железа, в том числе приведен механизм их действия и влияние различных факторов на эффективность деструкции субстрата. Охарактеризована экологическая опасность применения этоксилатов алкилфенолов, как единственного вида производимых в РФ НП АВ, обсуждены их коллоидно-химические свойства. Приведены предлагаемые способы химической деструкции этоксилатов алкилфенолов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

В работе были использованы следующие НП АВ различного строения:

- Этоксилат нонилфенола – $i-C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$, с разветвленным алкильным радикалом и средней степенью оксиэтилирования $n=10$. Образец марки Неонол АФ9-10 (ОАО «Нижекамскнефтехим») без дополнительной очистки.

- Этоксилат нонилфенола – $n-C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$, с преимущественно линейным алкильным радикалом и средней степенью оксиэтилирования $n=15$ (АФ9-15, образец, синтезированный НПОАО «СинтезПАВ»).

- Полиэтиленгликоли с молекулярными массами 200, 400 и 20000 Да (ПЭГ-200, ПЭГ-400 и ПЭГ-20000 соответственно) и полипропиленгликоль с молекулярной массой 1025 Да (ППГ-1025).

Для сравнения изучали также окислительную деструкцию субстрата, не обладающего поверхностной активностью – 2,4-динитрофенола (далее – 2,4-ДНФ).

Используемые в работе этоксилаты алкилфенолов обладают различными коллоидно-химическими характеристиками, способными существенно влиять на их способность к деструкции. Для оценки температурных и концентрационных интервалов существования мицеллярных растворов для каждого НПАВ определяли температуру помутнения (по ГОСТ Р 50346-92) и критическую концентрацию мицеллообразования по изотермам поверхностного натяжения на тензиометре Krüss (Германия) при различных температурах (рис. 1, 2).

Окислительную деструкцию субстратов проводили при рН 3 и температуре 25 и 60°C пероксидом водорода в присутствии ионов Fe^{3+} , добавляя к 25 мл раствора ПАВ известной концентрации расчетные объемы 0,4 моль/л раствора пероксида водорода и 0,25 моль/л раствора нитрата железа (III). Начальное соотношение компонентов реакционной смеси составляло $[\text{субстрат}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:14:228$ для этоксилатов алкилфенолов и $[\text{субстрат}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1:32$ для 2,4-ДНФ. Количество окислителя для ПЭГ и ППГ подбирали индивидуально с учетом их молекулярной массы. рН регулировали добавлением раствора азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л.

Контроль за ходом окисления этоксилатов алкилфенолов, ПЭГ и ППГ вели по изменению поверхностного натяжения, растущего с уменьшением общей концентрации поверхностно-активных соединений в растворе. Тензиометрия была предложена ранее в качестве экспресс-метода контроля за ходом деструкции ПАВ. Об окончании процесса окисления судили по приближению поверхностного натяжения реакционной смеси к поверхностному натяжению чистой воды. В случае 2,4-ДНФ за изменением концентрации субстрата следили, измеряя оптическую плотность раствора при длине волны 345 нм на приборе Specord 50 (Analytik Jena, Германия).

Параллельно в ходе окислительной деструкции методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания) определяли средний гидродинамический радиус и электрокинетический потенциал агрегатов, имеющих или образующихся в растворе. Изображения частиц, остающихся в системе после деструкции, получали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония).

В третьей главе обсуждаются свойства использованных НПАВ. Они обладают различными коллоидно-химическими характеристиками (табл. 1). Для Неонола АФ9-10 характерно наличие верхней температурной границы растворимости – точки помутнения, как для большинства оксиэтилированных НПАВ, мицеллообразование в которых начинается практически от 0°C. В отличие от него, при концентрации 1%-масс. АФ9-15 растворяется в воде при температуре

выше 54°C, ниже ее образуя мутную дисперсию. Полагают, что для НПАВ с линейным алкильным радикалом существует аналог нижней температурной границы мицеллообразования ионогенных ПАВ – точки Крафта.

Таблица 1

Коллоидно-химические характеристики НПАВ

НПАВ	Температура помутнения*, °С	Температура растворения*, °С	ККМ, моль/л (°С)
Неонол АФ9-10	66	—	$8,0 \cdot 10^{-5}$ (20°C)
			$7,3 \cdot 10^{-5}$ (40°C)
			$6,9 \cdot 10^{-5}$ (60°C)
АФ9-15	84	54	$2,6 \cdot 10^{-5}$ (60°C)
			$3,1 \cdot 10^{-5}$ (70°C)
			$3,4 \cdot 10^{-5}$ (80°C)

* для 1%-ного водного раствора

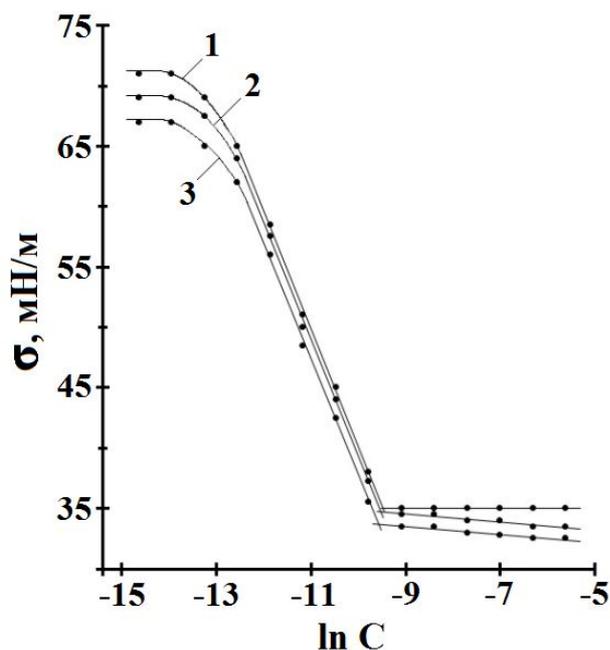


Рис. 1 Изотермы поверхностного натяжения Неонола АФ9-10:
1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C

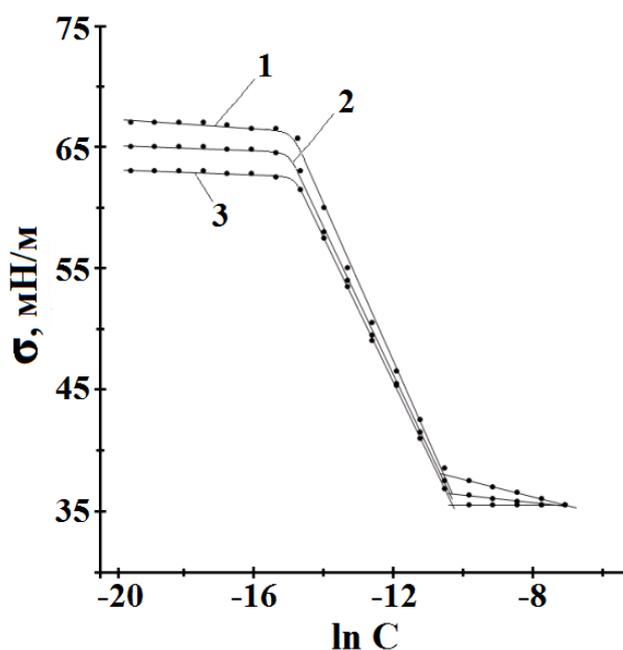


Рис. 2 Изотермы поверхностного натяжения АФ9-15:
1 – 60°C; 2 – 70°C; 3 – 80°C

На рис. 3 представлен фрагмент фазовой диаграммы водных растворов Неонола АФ9-10. Она имеет вид, характерный для НПАВ, мицеллы образуются в растворе, практически начиная от 0°C. Методом динамического светорассеяния зарегистрирована асимметризация мицелл с ростом концентрации НПАВ.

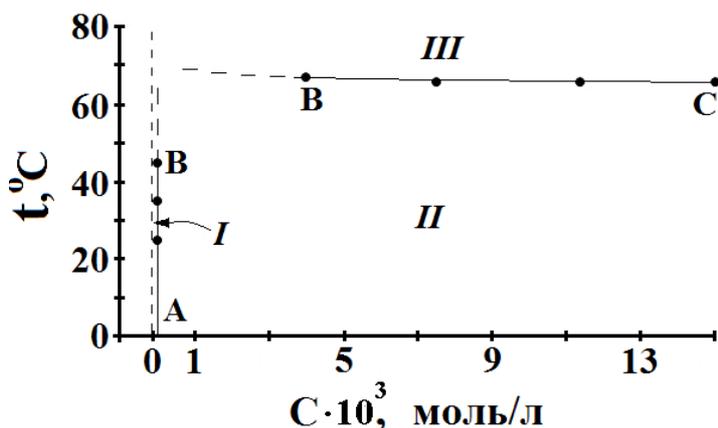


Рис. 3 Фазовая диаграмма водных растворов Неонола АФ9-10: АВ – линия ККМ; ВС – температура помутнения; область I – истинный раствор; II – мицеллярный раствор; III – двухфазная система

На рис. 4 изображена фазовая диаграмма растворов Неонола АФ9-15. На ней линия А'D' – кривая температурной зависимости растворимости, установленная визуально, которая аналогична границе Крафта для ионогенных ПАВ. Прямая АВ – линия ККМ, линия В'С – температура помутнения. Область между температурой растворения и температурой помутнения, ограниченная слева линией ККМ отвечает мицеллярному раствору НПАВ.

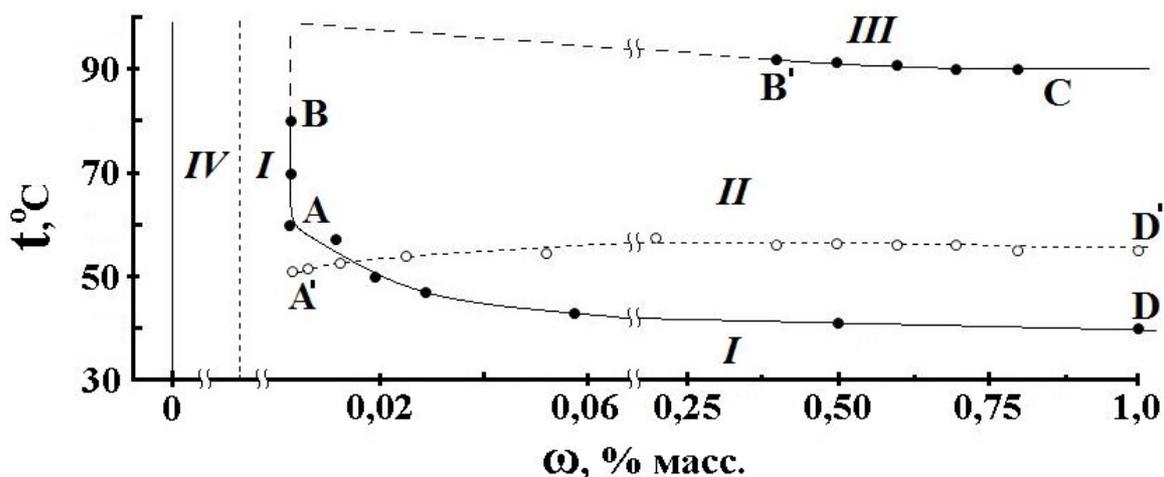


Рис. 4 Фазовая диаграмма водных растворов АФ9-15: АВ – линия ККМ; AD – температура начала мицеллообразования; В'С – температура помутнения; А'D' – визуально наблюдаемая температура растворения; I – везикулярная система; II – мицеллярный раствор; III – двухфазная система; IV – истинный раствор

Однако более подробное изучение растворимости этого НПАВ с использованием метода динамического светорассеяния при медленном нагревании от 5 до 85°C показало присутствие в водных растворах АФ9-15 при низких температурах агрегатов с гидродинамическим диаметром 120-250 нм. При некоторой температуре, зависящей от концентрации, они резко уменьшаются в размере, в растворе образуются мицеллы НПАВ (рис. 5). Полученное значение температуры начала мицеллообразования (линия AD) существенно ниже температуры растворения (линия А'D') (рис. 4).

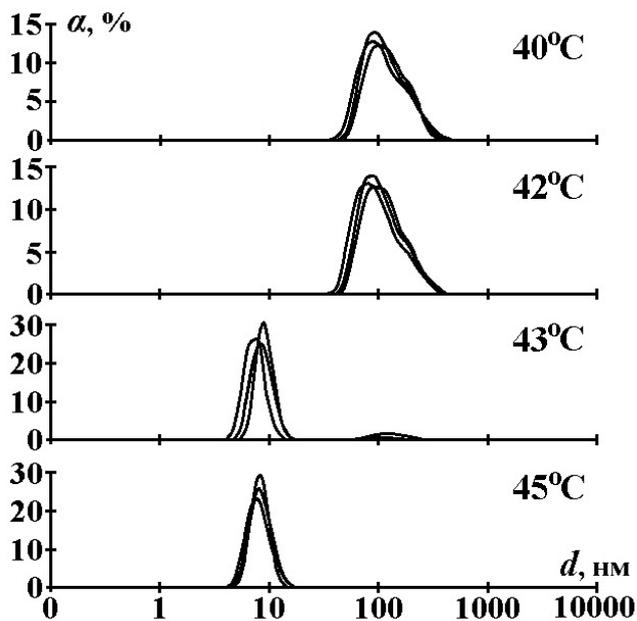


Рис. 5 Распределение рассеивающих частиц по размерам в растворе АФ9-15 с концентрацией 0,057%¹

изменений, происходящих с агрегатами НП АВ под действием окислителя, начальное содержание Неонола АФ9-10 брали как ниже, так и выше ККМ. Деструкцию АФ9-15 проводили в везикулярных растворах различной концентрации. В **четвертой** главе приводится обсуждение полученных результатов.

Сначала проводили окисление Неонола АФ9-10 в домицеллярном растворе (концентрация $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при рН 3. Рост поверхностного натяжения от 33 мН/м (сразу после смешения реагентов) до 70,5 мН/м свидетельствовал о протекании процесса окисления и практически полном разложении ПАВ (рис. 7, кривая 1). В растворе практически сразу после добавления окислителя зарегистрировано появление достаточно крупных рассеивающих частиц с электрокинетическим потенциалом +18,6 мВ, размер которых через сутки достигал 260 нм.

¹ α – доля частиц, d – гидродинамический диаметр.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии в 0,5%-ной мутной дисперсии АФ9-15 при 25°C обнаружены агрегаты, предположительно везикулы НП АВ, размером от 100 до 200 нм (рис. 6). Таким образом, ниже температуры растворения в изученном интервале концентраций АФ9-15 находится в виде везикулярного раствора.

Далее на основании данных о состоянии НП АВ в растворах различной концентрации выбирали условия для их окислительной деструкции системой Раффа. Для визуализации процессов, протекающих в реакционной смеси, а также

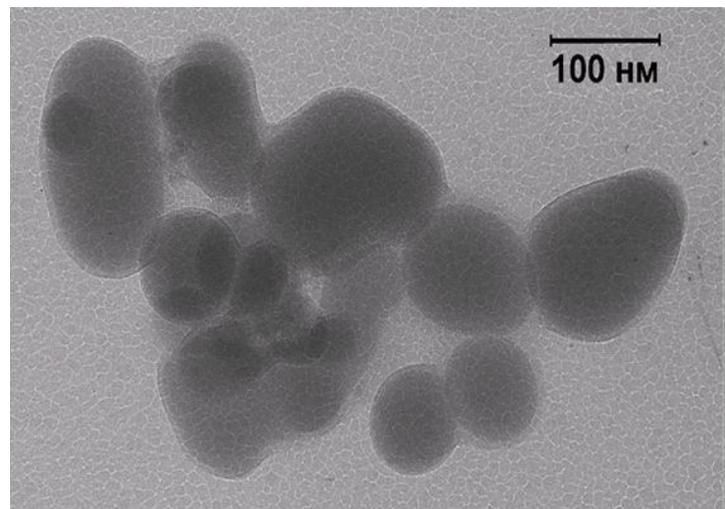


Рис. 6 ТЭМ-изображение везикул в водном растворе АФ9-15 с концентрацией 0,5%-масс.

С учетом отсутствия агрегации в исходном растворе АФ9-10 можно предположить, что крупные частицы представляют собой коллоидный гидроксид железа. Это подтверждается, с одной стороны, положительным знаком их дзета-потенциала, а с другой стороны, исчезновением частиц при подкислении конечного раствора. Образование коллоидных частиц зарегистрировано также и в контрольном опыте при смешении соли железа и пероксида водорода в отсутствие ПАВ.

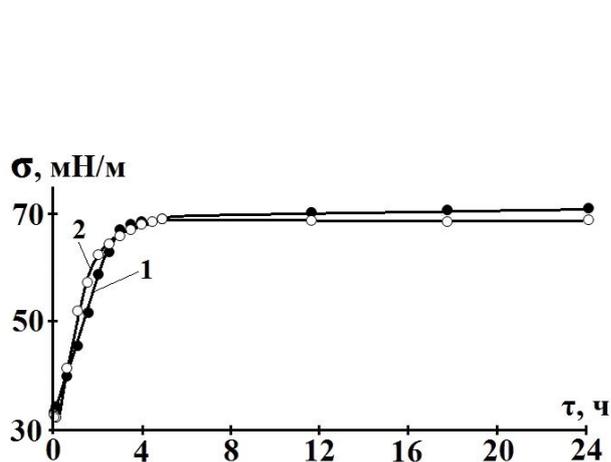


Рис. 7 Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции Неонола АФ9-10 при 25°C:
1 – домицеллярный раствор;
2 – мицеллярный раствор

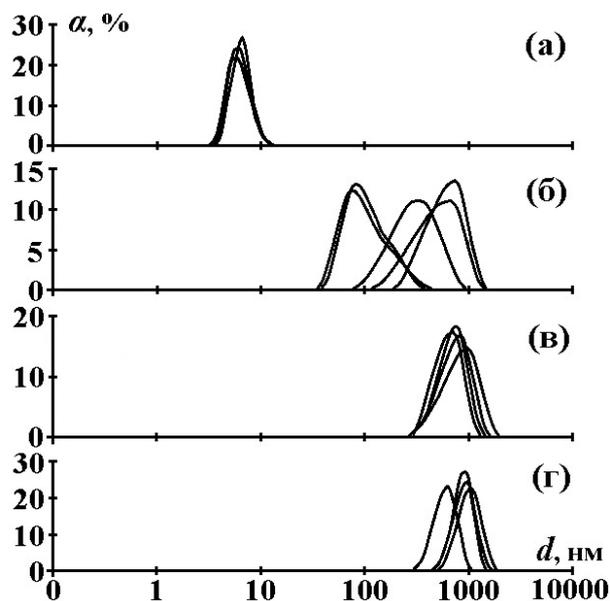


Рис. 8 Распределение рассеивающих частиц по размерам: а – мицеллярный раствор Неонола АФ9-10 без окислителя, б – через 5 минут после начала окисления, в – через 3 часа, г – через сутки

В связи с этими наблюдениями представляло интерес осуществить окисление Неонола в сильноокислой среде. При рН 1 процесс окислительной деструкции протекал очень медленно и заканчивался лишь через 12 суток. Существенно, что в таком кислом растворе коллоидные частицы отсутствовали, то есть агрегация железосодержащих частиц не происходила. Полученные результаты полностью соответствуют представлениям, согласно которым негидролизованые катионы железа малоактивны в радикальном распаде пероксида водорода.

В ходе окислительной деструкции Неонола АФ9-10 в мицеллярном растворе, т.е. при более высокой начальной концентрации субстрата ($3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (рис. 7, кривая 2), зафиксировано разрушение присутствующих в исходном растворе мицелл диаметром 6,4 нм уже через несколько минут после добавления окислителя и образование агрегатов размером 600 нм с положительным электрокинетическим потенциалом (+16,0 мВ) (рис. 8).

Окислительная деструкция везикулярного раствора НПАВ с линейным алкильным радикалом АФ9-15 при начальной концентрации $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л протекает с некоторым отличием от Неонола АФ9-10: в середине процесса скорость реакции резко снижается, на протяжении нескольких часов поверхностное натяжение остается постоянным, затем вновь начинает расти (рис. 9, кривая 1). В исходном растворе при 25°C присутствовали везикулы НПАВ размером ~ 70 нм. В ходе окисления одновременно происходит их разрушение под действием системы Раффа и агрегация гидроксокомплексов железа с электрокинетическим потенциалом $+9,8$ мВ, размер которых через сутки достигал 240 нм.

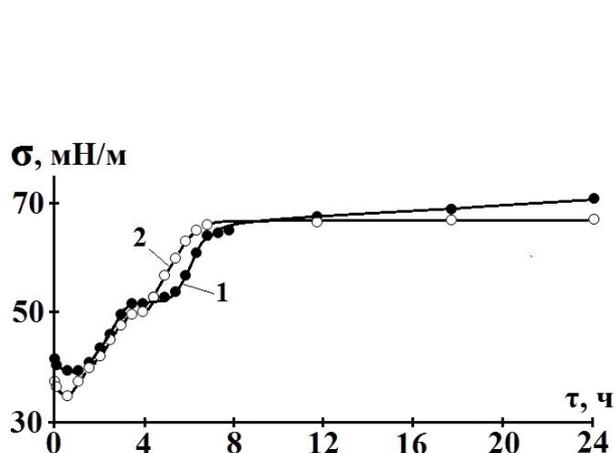


Рис. 9 Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции растворов АФ9-15 при 25°C : 1 – $C_0 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $C_0 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

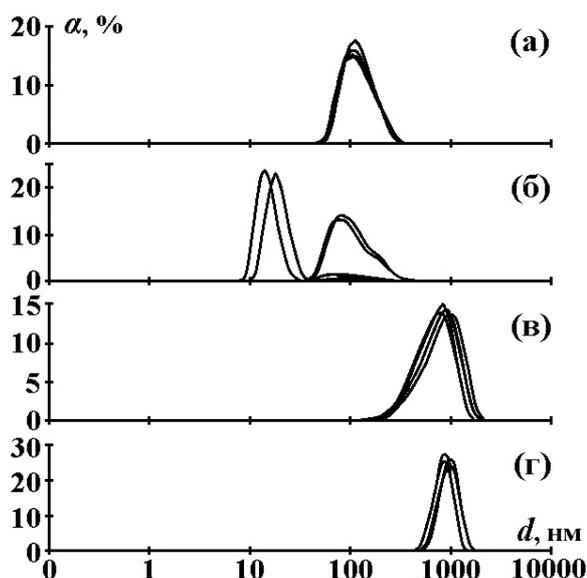


Рис. 10 Распределение рассеивающих частиц по размерам: а – раствор АФ9-15 с концентрацией $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л без окислителя, б – через 5 минут после начала окисления, в – через 3 часа, г – через сутки¹

Для более концентрированного везикулярного раствора АФ9-15 ($2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) общий ход зависимости поверхностного натяжения от времени сохраняется (рис. 9, кривая 2). В ходе деструкции наблюдается дробление везикул, имеющих в исходном растворе диаметр 125 нм (рис. 10), и последующее образование крупных агрегатов гидроксида железа с электрокинетическим потенциалом $+9,9$ мВ.

Окисление раствора АФ9-15 с концентрацией $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при более высокой температуре (60°C), как и в случае мицеллярного раствора Неонола АФ9-10, начинается с большей скоростью и характеризуется меньшей глубиной деструкции НПАВ. Стоит отметить, что окисление АФ9-15 в этих условиях протекает не в везикулярном, а в мицеллярном растворе. В ходе процесса также зарегистрировано

разрушение мицелл НПАВ и образование коллоидных частиц смешанных гидроксидов железа (290 нм).

Морфологию и химический состав частиц, образующихся в ходе деструкции, установили методом трансмиссионной электронной микроскопии. На рис. 11 представлены микрофотографии агрегатов, образовавшихся по окончании деструкции растворов НПАВ. Они имеют кристаллическую структуру и по данным энергодисперсионного анализа содержат железо. Таким образом, окисление НПАВ системой Раффа действительно протекает в микрогетерогенной системе с участием коллоидных частиц смешанного гидроксида железа.

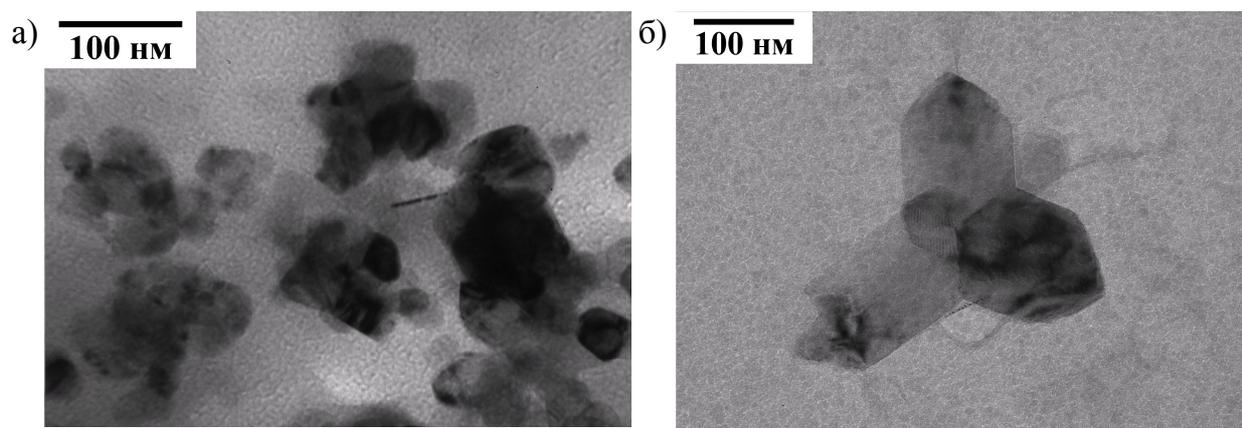


Рис. 11 ТЭМ-изображение частиц гидроксида железа, образующихся в процессе окислительной деструкции: а – мицеллярного раствора Неонола АФ9-10, б – везикулярного раствора АФ9-15

В целом следует отметить, что увеличение начальной концентрации НПАВ приводит к существенному росту размера частиц гидратированных оксидов железа, образующихся в реакционных смесях в ходе деструкции, что, вероятно, обусловлено адсорбцией НПАВ на их поверхности. Действительно, при подкислении подвергнутых деструкции мицеллярных и везикулярных растворов обоих этоксилатов алкилфенолов до рН 1 поверхностное натяжение опять снижалось, что говорит о переходе в раствор продуктов, обладающих поверхностной активностью, и, следовательно, неполном разложении НПАВ. Такой эффект не наблюдался в случае растворов с меньшей концентрацией, в которых происходит полное разложение субстратов.

Учитывая, что окислительная деструкция системой Раффа протекает с участием коллоидных частиц гидроксида железа, представляло интерес проследить за процессом окисления в присутствии фонового электролита. Для этого все эксперименты были повторены в присутствии нитрата и сульфата натрия при 25°C. Обнаружено, что введение нитрата натрия в реакционную смесь приводит к уменьшению положительного электрокинетического потенциала агрегатов

гидратированного оксида железа вплоть до перезарядки (табл. 2), когда нитрат-анионы входят в плотную часть ДЭС. Уменьшение скорости деструкции этоксилатов нонилфенолов в этом случае может объясняться снижением доступности поверхности железосодержащих частиц, оказывающих каталитическое действие.

Таблица 2

Влияние нитрата натрия на электрокинетический потенциал частиц коллоидного гидроксида железа, остающегося через сутки после окисления НПАВ

С (NaNO ₃), моль/л	Электрокинетический потенциал частиц, мВ			
	Начальная концентрация Неонола АФ9-10, моль/л		Начальная концентрация АФ9-15, моль/л	
	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
0,0	+18,6	+16,0	+9,8	+9,9
0,1	+10,4	+3,0	+4,5	-1,4
0,5	-4,9	-3,9	-4,0	-3,5
1,0	-3,8	-2,9	-4,4	-2,6
1,5	-1,3	-2,2	-2,8	-1,9

Добавление в систему сульфата натрия практически полностью ингибирует процесс деструкции уже при самой низкой концентрации – 0,1 моль/л. Очевидно в присутствии сульфат-ионов, обладающих значительно большим коагулирующим действием, происходит коагуляция смешанного гидроксида железа, что исключает дальнейшее участие ионов железа в окислении. В ее пользу свидетельствует и размер присутствующих в системе агрегатов, достигающий 1 мкм. В целом снижение эффективности деструкции в присутствии соли может объясняться уменьшением площади поверхности частиц гидроксида железа, в результате чего скорость гетерогенно-катализируемой реакции окисления существенно падает.

На начальном этапе химического окисления этоксилатов алкилфенолов деструкции подвергается оксиэтильная цепь, в связи с чем представляло интерес осуществить окислительную деструкцию системой Раффа полиэтиленгликолей, т.е. ПАВ, не содержащих гидрофобной цепи, выступающих в качестве модели оксиэтильной цепи неионогенных ПАВ.

Окислительную деструкцию ПЭГ-200 проводили при исходной концентрации полимера $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Ее выбор был обусловлен тем, что раствор имеет достаточно низкое поверхностное натяжение (55,5 мН/м). Оптимальным в случае ПЭГ-200 считали начальное соотношение компонентов [субстрат]:[Fe³⁺]:[H₂O₂] = 1:1:16, так как дальнейшее увеличение концентрации

окислителя не приводит к заметному ускорению процесса при увеличении расхода реагентов. Деструкция ПЭГ-200 в описанных условиях заканчивалась через 1,5 часа. В исходном растворе субстрата с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л присутствия рассеивающих агрегатов не наблюдалось. В ходе деструкции системой Раффа в исследуемом растворе экспериментально обнаруживали частицы различного диаметра (от 20 до 500 нм), сохраняющиеся и через сутки. Очевидно, образующиеся частицы, так же, как и в случае этоксилатов алкилфенолов, представляют собой коллоидный смешанный гидроксид железа, что подтверждается измеренным значением электрокинетического потенциала (от +20 до +36 мВ). Размер и индекс полидисперсности частиц существенно зависят от соотношения компонентов окислительной смеси.

В аналогичных условиях окислительная деструкция водного раствора более длинноцепного полимера ПЭГ-400 ([субстрат]:[Fe³⁺]:[H₂O₂] = 1:1:16, [ПЭГ-400]₀ = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) занимает четыре часа, что примерно вдвое превышает время деструкции ПЭГ-200. В ходе процесса было зарегистрировано образование агрегатов гидроксида железа со средним гидродинамическим диаметром 250 нм.

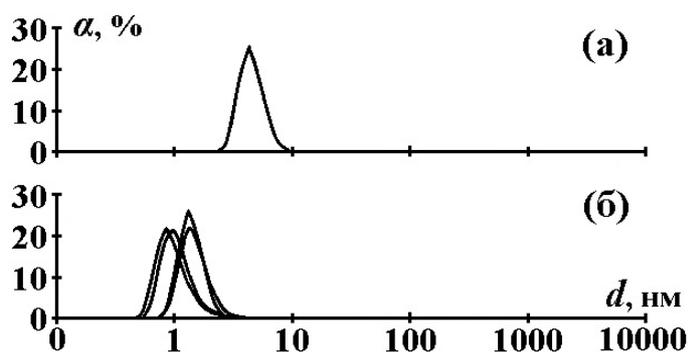


Рис. 12 Распределение рассеивающих частиц по размерам в процессе окислительной деструкции ПЭГ-20000 ($C_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, начальное соотношение реагентов 1:10:160): а – раствор без окислителя, б – реакционная смесь через сутки после окисления¹

В ходе деструкции высокомолекулярного субстрата ПЭГ-20000 при начальном соотношении компонентов окислительной смеси [субстрат]:[Fe³⁺]:[H₂O₂] = 1:10:160 методом динамического светорассеяния удалось зафиксировать деструкцию полиэтиленоксидных цепей под действием системы Раффа. В исходном растворе ПЭГ-20000 с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до добавления окислителя были обнаружены частицы со средним

гидродинамическим диаметром 4,2 нм, представляющие собой, по-видимому, макромолекулярные клубки. В процессе окислительной деструкции в течение суток диаметр этих частиц уменьшался до 1,6 нм (рис. 12). Агрегаты гидроксида железа в реакционной смеси не были обнаружены, что может объясняться высоким остаточным содержанием полиэтиленгликолей.

Для сравнения изучали закономерности окислительной деструкции более гидрофобного субстрата – ППГ-1025. Разложение ППГ-1025 системой Раффа при тех же соотношениях компонентов, что и для полиэтиленгликоля, протекало

неэффективно, что, вероятно, связано с большей гидрофобностью полипропиленгликоля, агрегацией макромолекул и, соответственно, меньшей доступностью цепей полимера для низкомолекулярного окислителя. Максимальная скорость процесса наблюдалась при концентрации окислителей, соответствующей соотношению компонентов 1:5:80 и выше (рис. 13). В этих условиях полное разложение ППГ-1025 занимало четыре часа.

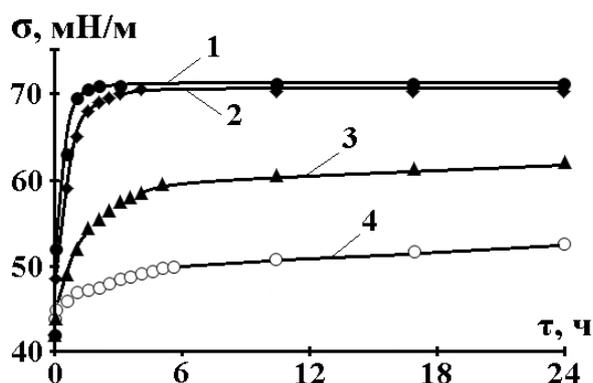


Рис. 13 Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции водного раствора ППГ-1025 ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).
Соотношение компонентов:
1 – 1:10:160, 2 – 1:5:80, 3 – 1:2:32,
4 – 1:1:16

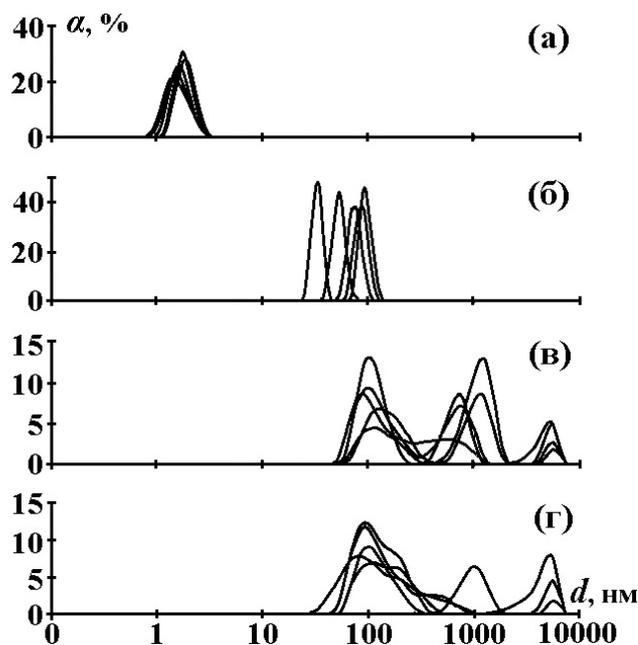


Рис. 14 Распределение рассеивающих частиц по размерам в процессе окислительной деструкции ППГ-1025 ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, начальное соотношение реагентов 1:5:80):
а – раствор ППГ-1025 без окислителя,
б – через 5 минут после начала окисления,
в – через 3 часа, г – через сутки¹

В исходном растворе ППГ-1025 были обнаружены рассеивающие частицы со средним гидродинамическим диаметром 1,7 нм. При оптимальном для деструкции цепей соотношении компонентов эти частицы исчезали уже через несколько минут после начала окисления, а в растворе обнаруживались крупные частицы гидроксида железа (через сутки после начала эксперимента их размер достигал 160 нм, рис. 14). Стоит отметить, что электрокинетический потенциал частиц положителен и уменьшается с увеличением концентрации окислителей (от +18 до +10 мВ).

Представляло интерес установить, образуются ли коллоидные агрегаты гидроксида железа в процессе деструкции системой Раффа субстрата, не обладающего поверхностной активностью – 2,4-динитрофенола. При соотношении компонентов [субстрат]:[Fe³⁺]:[H₂O₂] = 1:1:32 деструкция 2,4-динитрофенола

занимает 1 час (рис. 15). При этом частицы гидроксожелеза появляются сразу же после смешения реагентов и достигают в размере 320 нм (рис. 16). Можно предположить, что и в этом случае сложная радикально-цепная реакция окислительной деструкции субстрата в системе Раффа сопровождается конденсационным образованием новой фазы, содержащей железо, и протекает в микрогетерогенной системе.

Таким образом, установлено, что окислительная деструкция субстратов различных типов системой Раффа происходит в микрогетерогенной системе с образованием агрегатов коллоидного смешанного гидроксида железа, непосредственно участвующих в разложении. В случае субстратов, обладающих поверхностной активностью, процесс осложняется их адсорбцией на поверхности таких частиц.

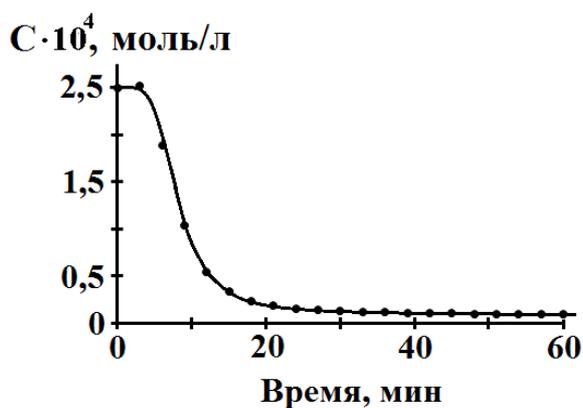


Рис. 15 Изменение оптической плотности в процессе деструкции 2,4-динитрофенола ($\lambda=345\text{нм}$)

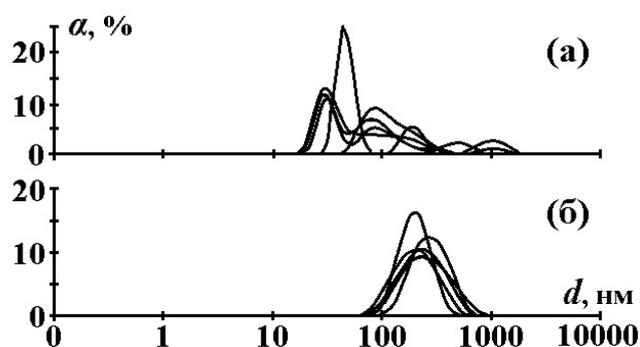


Рис. 16 Распределение рассеивающих частиц по размерам: а – через 5 минут после начала окисления 2,4-динитрофенола, б – через 1 час¹

Выводы:

1. Построены фазовые диаграммы водных растворов этоксилатов алкилфенолов различного строения с помощью методов динамического светорассеяния и тензиометрии. Установлено, что ниже температуры растворения в водных растворах этоксилата нонилфенола с линейным алкильным радикалом присутствуют везикулы, предположительно включающие в себя один бислой молекул ПАВ.

2. С использованием метода динамического светорассеяния осуществлена визуализация процесса и доказано, что в ходе окислительной деструкции системой Раффа этоксилатов алкилфенолов в истинных, мицеллярных и везикулярных растворах образуются коллоидные частицы гидроксида железа, при участии которых происходит разложение молекул этоксилатов. Независимо от концентрации ПАВ, деструкция протекает в микрогетерогенной системе.

3. Обнаружено отрицательное влияние электролитов на эффективность деструктивного процесса, обусловленное коагуляцией коллоидного гидроксида железа, что исключает дальнейшее участие катализатора в окислении. При введении сульфат-ионов отмечено практически полное ингибирование деструкции.

4. Установлено, что окислительная деструкция полипропилен- и полиэтиленгликолей также протекает в микрогетерогенной системе. Методом динамического светорассеяния зарегистрирована фрагментация полимерных цепей под действием системы Раффа и последующее исчезновение полимерных клубков, присутствовавших в исходном растворе субстрата.

5. На примере 2,4-динитрофенола доказано, что деструкция системой Раффа органических веществ, не обладающих поверхностной активностью, также происходит в микрогетерогенной системе с образованием агрегатов гидроксида железа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Тихова А.А., Козырева Ю.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Коллоидно-химические эффекты в процессе окислительной деструкции этоксилата изононилфенола // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1788-1791.
2. Тихова А.А., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Окислительная деструкция полиэтиленгликолей системой Раффа в водных растворах // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. №9. С. 1570-1573.
3. Тихова А.А., Глухарева Н.А., Колесникова Е.Н. Изучение агрегации в водных растворах оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ методом динамического светорассеяния // Научные Ведомости БелГУ, Серия Естественные науки. 2010. № 21 (92). Выпуск 13. С. 127-130.
4. A.A. Tikhova, N.A. Glukhareva, O.E. Lebedeva. Colloid-chemical peculiarities of oxidative destruction of alkylphenol ethoxylates // IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics: dedicated to anniversary of the discovery of micelles IC-CCPCM2013 (30 June–5 July 2013, Moscow). Book of abstracts. – P. 394-396.
5. Тихова А.А., Глухарева Н.А., Гермашева И.И. О температурных границах существования мицелл оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ в водных растворах // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013) (June 24-28, 2013, Moscow) : Abstracts. – : MITHT Publisher, 2013. – P. 394.
6. Тихова А.А. Окислительная деструкция этоксилатов алкилфенолов различного строения в водном растворе // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013» [Электронный ресурс] – М.: Макс Пресс. – 2013. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
7. Тихова А.А., Кишибаев К.К., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е., Козырева Ю.Н. Окислительная деструкция оксиэтилированных нонилфенолов в мицеллярных

растворах // Молодежная конференция «Международный год химии»: сборник материалов; Минобрнауки России, Казан. нац. Исслед. Технол. Ун-т. — Казань: КНИТУ, 2011. — С. 136-137.

8. Прохорова Г.В., Тихова А.А. Изучение самоорганизующихся коллоидных систем – мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ методом динамического светорассеяния // Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах. Материалы Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи (Белгород, 14-17 сентября 2010 года) – Белгород: 2010. – С. 170-171.

9. Тихова А.А., Глухарева Н.А. О растворимости оксиэтилированных неионогенных ПАВ // Применение поверхностно-активных веществ в сельском хозяйстве: производство и переработка сельхозпродукции. Материалы научной сессии.– Белгород, 2009.– С.78-79.