

Новітні уявлення щодо перебігу процесу карбонатації в мікроемульсіях

Г.С. Поп

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 559-60-59*

Дано нову інтерпретацію перебігу процесу карбонатації в поліморфних міцелах незвичайної двошарової форми. Доведено достойнства при трактуванні як стадії синтезу колоїдних дисперсій при аналізі реальних умов високих концентрацій різних поліморфних модифікацій CaCO_3 , так і фізико-хімічних і тривалих експлуатаційних властивостей надлужних тиксотропних мастил.

Останніми роками процесу карбонатації в інвертних мікроемульсіях приділяється підвищена увага, що зумовлено утворенням в них, як реакторах, ультрадисперсних речовин, які надають дисперсним матеріалам унікальних експлуатаційних властивостей. До таких матеріалів відносяться дисперсії карбонату кальцію, стабілізовані алкіл(C_{16-40})арілсульфонатами, алкіл(C_{16-18})саліцилатами чи алкіл($i\text{-C}_9$)фенолятами – багатоцільові високотемпературні, комплексні надлужні мастила з покращеними трибологічними властивостями і підвищеною стабільністю до окиснення, температур і навантажень в агресивних середовищах.

Першим серед таких систем був ультрадисперсний золь карбонату кальцію. За початковими уявленнями, в процесі карбонатації, за надлишкової кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дисперсія CaCO_3 складається з карбонатного ядра, вкритого мономолекулярним шаром $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Утворений колоїдний розчин у вуглеводневому середовищі нестабільний і вже за кімнатної температури впродовж кількох годин перетворюється в прозорий гель, який через добу викристалізовується і випадає в осад [1].

На основі відмінностей, виявлених при взаємодії алкілбензолсульфонатів і алкілсаліцилатів з мурашиною кислотою, зокрема через значне зниження лужності і збільшення кількості осаду у випадку алкілсаліцилатів, автори [2] зробили висновок про стабілізацію цієї високолузної системи в оливі за рахунок налипання CaCO_3 на міцели ПАР.

О. Главаті [3], узагальнюючи відомі на той час механізми утворення колоїдних дисперсій у двофазовій системі, в одній з яких знаходиться ПАР і вуглеводень, а в іншій – вода, гідроксид кальцію і метанол, трактував стабільність ультрадисперсного CaCO_3 адсорбцією на його поверхні іонів Ca^{2+} і OH^- , які “затрудняють подальший ріст частинок і створюють іонно-сольватні оболонки, що перешкоджають утворенню крупних частинок внаслідок агрегування дрібних”. Далі, обмінна адсорбція аніонів OH^- на аніони ПАР приводить до

ліофілізації поверхні частинок відносно вуглеводневого середовища і утворення навколо ядра CaCO_3 адсорбційно-сольватного шару ПАР-олива. Причому, для отримання стійкої дисперсії колоїдного CaCO_3 процес бажано вести за умов, що забезпечують утворення фатеритної кристалічної модифікації і водночас запобігають коагуляції та утворенню кристалічної структури кальциту і арагоніту. Грубодисперсний CaCO_3 переважно кальцитної модифікації в обсязі 7–10 % відфільтрували у вигляді сульфонатного шламу і скидали у відвали чи спалювали, а недовзі стабілізували низькомолекулярними кислотами – відходами виробництва СЖК і створили присадку “Дісін” (дисперсія інвертна) – базовий концентрат чисельних високоякісних дисперсних систем для нафтогазовидобувної галузі [4], який до цього часу широко використовується Західносибірським паливно-енергетичним комплексом Росії.

Значно ближчою до реальної картини є модель, за якою процес карбонатації проходить в оберненій мікроемульсії – системі, в якій внутрішня дисперсна фаза з крапель метанольно-водної суміші зв’язана з оливнотолуольним середовищем (нафтові чи синтетичні оливи) в єдину квазіоднорідну систему поверхнево-активною речовиною. Постадійно розглядаючи перебіг процесу карбонатації автори [5–8] доводять, що на початковій стадії введення CO_2 в метанольно-водній фазі міцел-реакторів за максимальної концентрації сольобілізованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється фатеритне ядро. Зі зниженням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і поступовим збільшенням реакційної води на його поверхні починають формуватися кальцитні пелюстки, які збираються в пакети. На поверхні утвореного позитивно зарядженого кальцію, так званого ектокальцитного карбонатного ядра, в нанореакторі формується компенсуючий гідроксидний шар (OH^-). Далі, проходить “спричинене молекулярно-кінетичне переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливнорозчинними ПАР” [8, с. 82–86].

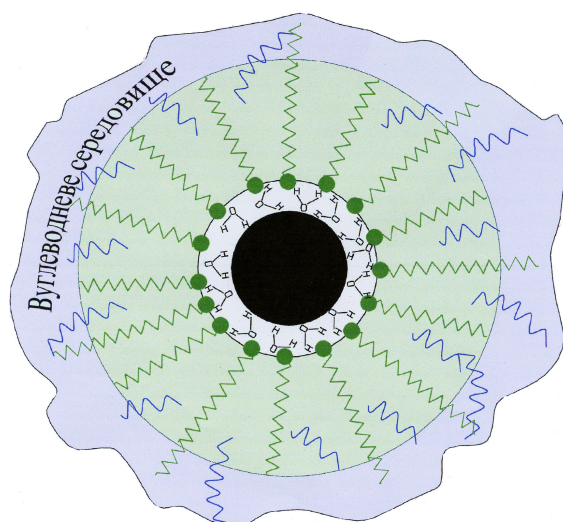


Рис. 1. Міцелярна модель формування фатеритного ядра

Оскільки мікроемульсійний реактор є системою високодинамічною, ні про яке “переміщення гідрофільної міцели (правильніше сказати ультрадисперсних частинок твердої фази з мікроемульсії) в олеофазу” не може бути й мови. Очевидно, після досягнення міцелю певного розміру, проходить миттєва перебудова адсорбційно-сольватного шару мікроемульсії з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізуючим шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому сприяє підвищена сорбційна активність CaCO_3 і, безумовно, здатність досліджуваних ПАР хімічно зв'язуватись з його поверхнею.

Описані хибні уявлення щодо “Дифузії CH_3OH в олійну фазу. Солубілізації ПАР молекулами CH_3OH . Дифузійного перенесення солубілізованої ПАР у водно-метанольну фазу” чи “Дифузії міцел надлужного сульфону кальцію в олійну фазу” [7], не відображають суті перебігу процесів і не пояснюють механізму утворення колоїдних дисперсій в реальних умовах за високої концентрації CaCO_3 різних поліморфних модифікацій та впливу останніх на фізико-хімічні властивості, як і не дають відповіді на причину високих тривалих експлуатаційних властивостей синтезованих надлужних тиксотропних систем.

Проведені нами багаторічні дослідження з розроблення мікроемульсій та синтезу в них ультрадисперсних речовин дають підстави запропонувати дещо інше бачення перебігу процесу карбонатації з використанням переконливо доведеної нами методами малокутового рентгенівського і нейтронного розсіювання незвичної двошарової міцели: “гідрофільне ядро – внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар – зовнішній гідрофобний шар” [9–11].

За аналогією з оксіетильованими дізоналіфенолами [9–11], об'єднуючою особливістю з алкілбензолсульфонатами, -саліцилатами і -фенолятами кальцію яких є наявність двох алкілароматичних ланцюгів, у малоконцентрованих розчинах групи SO_3^{2-} , COO^- , OH ,

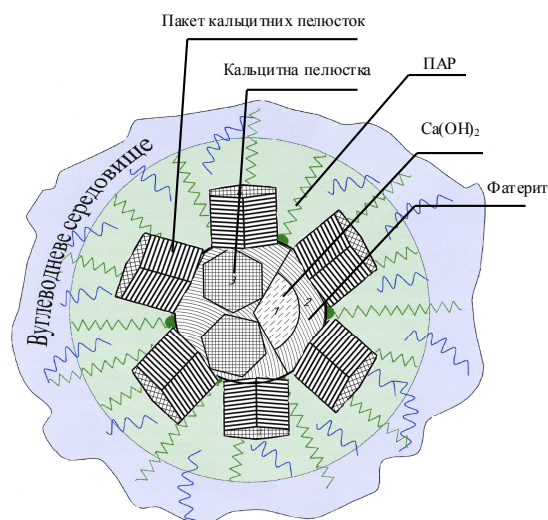


Рис. 2. Міцелярна модель утворення фатеритно-кальцитної нанодисперсії.

зв'язані з водою, метанолом і Ca(OH)_2 водневими зв'язками, утворюють об'ємне гідрофільне ядро, а довгі вуглеводневі ланцюги $\text{C}_9 \dots \text{C}_{40}$ – формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну частину і забезпечує спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ароматичного кільця через спорідненість його, завдяки π -зв'язкам, до вказаних гідрофільних складових системи, утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ), об'єм і роль якого посилюються від сульфонату до саліцилату (ОН-група) і феноляту (групи NH , OH та чисельні CH_3 в ізобутильних ланцюгах).

В описаній міцелі, як це показано на рис. 1, спочатку утворюється фатерит. Після досягнення певної величини, яка визначається природою ПАР, концентрацією води і метанолу як співПАР, за підвищеної концентрації води починається утворення кальцитних пелюсток. Водночас ГЛШ збагачується водним розчином гідроксиду кальцію і метанолом (оптимально 4–6 % і 45–55 %, в розрахунку на ПАР), функція якого, на наш погляд, не зводиться до ролі проміжного стабілізатора чи речовини, що підвищує розчинність ПАР у гідрофільній фазі [3], а полягає в додатковому ущільненні адсорбційно-сольватного шару при забезпеченні його пластичності й провідності для CO_2 . Завдяки цьому саме у ГЛШ формується пакет кальцитних пелюсток, як це проілюстровано на рис. 2.

З огляду на вищевказане, поза межами мікрореактора [5–8] нанодисперсний CaCO_3 утворюватися не може. Більше того, за реальних умов з високою концентрацією ПАР (5,5–8,0 %), в об'ємі вуглеводневого розчину утворюється суцільна двовимірно гексагональна смектична чи пластинчаста нематична фаза, паралельні шари якої згортаються в так звані сигароподібні радіально замкнуті коклеати [12], які зображені на рис. 3. Утворені надмолекулярні анізотропні структури, завдяки неврівноваженим високоенергетичним кін-

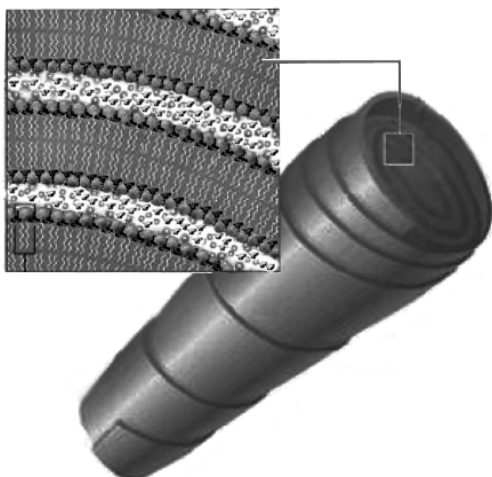


Рис. 3. Модель радіально замкнутої пластинчастої міцели-коклеату

цевим групам здатні взаємодіяти між собою з утворенням зворотних суцільних желеподібних систем з довжиною ланцюжків – складових тиксотропної структури сульфонатних комплексних надлужних мастил – 120–160 нм [8].

Запропонована коклеатна міцелярна модель ультрадисперсних надлужних систем пояснює не лише їх високі трибологічні властивості, а й дає відповідь на тривалість роботи мастил при збереженні покращених антиокислювальних і захисних характеристик. Коклеати в зоні тертя, орієнтуючись гідрофільною поверхнею до поверхні металу чи інших гідрофільних поверхонь тертя, заповнюють на них найменші нерівності нанодисперсним карбонатом кальцію з формуванням найміцніших серед відомих граничних плівок. Таким чином, за низьких навантажень стійкість граничного шару забезпечує не гідроксид кальцію за твердженням [8, с. 18], а нанодисперсні кальцитні пелюстки. За високих – коклеат розгортається в міру збільшення навантаження. При цьому міцелярні агрегати ектокальцитної будови не руйнуються [8], а вивільняються за необхідності з кальцитних пелюсток з утворенням ефективних захисних плівок типу “риб’ячої луски” [1]. Цікавим і важливим є зворотність цього процесу, тобто за зменшення навантажень чи припинення роботи вузла тертя основна маса мастила згортається в коклеат і в такий спосіб захищає його від окиснення в період простою чи зберігання.

Безумовно, завдяки присутнім у міцелах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 – депо лужного запасу, основи не

лише зв’язують продукти окиснення, а й запобігають їх зародженню. Втім, визначальна роль в забезпеченні антиокиснювальних і захисних властивостей належить, безперечно, будові й колоїдній структурі самих ПАР. Саме завдяки послабленню кислотних властивостей просте надлужне алкілсаліцилатне мастило за стійкістю до окиснення переважає сульфонатне в три рази, а завдяки фрагменту просторово-екранованого фенолу, аміно- і додаткової ОН-групи, які потужно впливають на формування двошарових міцел і утворення хелатних комплексів з іонами перехідних металів, фенолятне мастило у два рази стійкіше до окиснення і в чотири рази краще за захисними характеристиками за алкілсаліцилатне [8].

1. Mackwood W., Muir R., Dunn W., *NLGI Spokesman*, 2003, **67** (2), 17–22.
2. Лашхи В.Л., Фукс И.Г., Боренко Л.В. *Успехи коллоидной химии*, Ташкент, Фан, 1987, 289–301.
3. Главати О.Л. *Физико-химия диспергирующих присадок к маслам*, Киев, Наукова думка, 1989, 184.
4. Поп Г.С., Курило С.М., Главати О.Л. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1992, (9), 6–9.
5. Galsworthy J., Hammond S., Hone D., *Coll.Interface Sci; Current Opinion*, 2000, **5** (5–6), 274–279.
6. Kobylansky E., Ishchuk Yu., Altshuler M. et al., *Eurogrease*, 2004, (4), 5–13.
7. Кобилянський Є.В., Іщук Ю.Л., Альтшулер М.А., *Каталіз і нефтехімія*, 2005, (13), 1–8.
8. Кобилянський Є.В., *Дис. ...д-р хім. наук*, Київ, 2011.
9. Поп Г.С., Лебовка Н.И., Манк В.В. та ін., *Коллоидный журнал*, 1993, **55** (6), 96–102.
10. Pop G.S., Mischenko N.I., Kurilo S.M., *Journale de Physique IV*, 1993 (dec.), **3**, 129–132.
11. Поп Г.С., Гарамус В.М., Мищенко Н.И. и др., *Коллоидный журнал*, 1994, **56** (3), 416–421.
12. Meyer H.W., Richter W., *Micron* 32, 2001, 615–644.

Надійшла до редакції 16.09.2011 р.

Новые представления о протекании процесса карбонатации в микроэмульсиях

Г.С. Поп

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-60-59*

Дана новая интерпретация протекания процесса карбонатации в полиморфных мицеллах необычной двухслойной формы. Доказаны преимущества такого похода как на стадии синтеза коллоидных дисперсий в реальных условиях высоких концентраций разных полиморфных модификаций CaCO_3 , так и физико-химических и длительных эксплуатационных свойств сверхщелочных тиксотропных смазок.

Modern Concept of Carbonatation Process Progress in Microemulsions

G.S. Pop

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

We suggest a new interpretation of the carbonatation process in polymorphic micelles of unusual two-layer form. In the new interpretation it was proven advantages of both synthesis stage of colloidal dispersions during analysis of real conditions with high concentration of different polymorphic modifications of CaCO_3 , and physic-chemical and continuous performance properties of over-alkaline thixotropic lubricant.