

L. I. Opeida, A. G. Matviyenko, M. A. Simonov. OXIDATION OF N-HYDROXYPHthalIMIDE BY POTASSIUM PERMANGANATE IN NEUTRAL MEDIUM

N-hydroxyphthalimide (NHPI) is used as a catalyst for many radical chain reactions. The efficiency of its catalysis in oxidation increases significantly when used in conjunction with various cocatalysts, in particular - compounds containing manganese varying degrees of oxidation. Therefore, when choosing the optimum conditions of the catalytic process (solvent and a metal salt properties) is important to study the stability of *N*-hydroxyphthalimide in the presence of transition metal ions, especially potassium permanganate.

In this paper the oxidation of *N*-hydroxyphthalimide potassium permanganate in neutral aqueous solutions was studied. It is shown that $KMnO_4$ relatively easily reduced *N*-hydroxyphthalimide. In a neutral solution in the initial period of the reaction, a sharp decrease in the concentration of permanganate ion (purple color of the reaction mixture turns brown). Then the picture changes. Clarification of the solution occurs slowly over a long period of time, and then the mixture was decolorized with precipitation of a brown sludge (MnO_2). Based on the obtained data, using the results of determining the stoichiometry the reaction equation were proposed. It was shown the possibility of participating *N*-oxyl radical (PINO) in the reaction as intermediate particles and presented equation of the process leading to PINO.

On the basis of the obtained data, it was concluded that the mechanism of the process involving *N*-hydroxyphthalimide in neutral aqueous media depends on the ratio of $KMnO_4$ / NHPI is a set of successive stages of oxidation - reduction which may be involved as primary oxidation products PINO and permanganate reduction products.

Keywords: *N*-hydroxyphthalimide; potassium permanganate; stoichiometry spectrophometry; phthalimide-*N*-oxyl radical; oxidation-reduction reaction.

Опейда Любовь Ивановна – канд. хим. наук, науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; e-mail: opeida_l@yahoo.com.

Матвиенко Анатолий Григорьевич – д-р хим. наук, вед. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

Симонов Михаил Андреевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

УДК 544.72:541.183

С.Л. Хилько, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИЛАТАЦИОННОЙ РЕОЛОГИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Изложены основы метода дилатационной реологии и его применение для исследования свойств межфазных слоев на границе раздела жидкость-газ. Рассмотрены возможности метода для изучения поверхностных реологических свойств растворов ПАВ-неэлектролит, природных полиэлектролитов, систем полиэлектролит-неэлектролит и полиэлектролит-ПАВ.

Ключевые слова: дилатационная реология, межфазные слои, граница раздела жидкость-газ.

Введение

Реологические характеристики поверхности является важным для широкого круга систем – от чистых жидкостей до коллоидных систем (эмульсии, суспензии, пены). Однако особенно важны исследования реологических свойств межфазных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), включая

белки, поверхностно-активные полимеры, смеси ПАВ, поверхностно-активные супрамолекулярные системы [1].

Межфазные слои обычно самопроизвольно организуются на границах раздела фаз в результате адсорбции ПАВ из растворов. Кроме того, межфазные слои могут искусственно формироваться механическим способом – путем нанесения пленки нерастворимого ПАВ на поверхность жидкой фазы. Толщина межфазных слоев не превышает нескольких десятков нанометров, поэтому их относят к двумерным системам.

Важным источником информации о структуре и свойствах адсорбционных (межфазных) слоев поверхностно-активных веществ являются их реологические характеристики. Сопоставление реологических характеристик межфазных слоев с их составом и внутренним строением предопределяет выбор и оптимизацию их состава для различных практических применений.

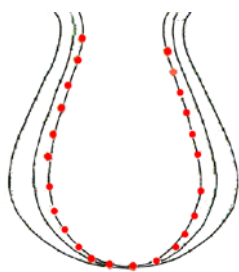
Адсорбционные слои ПАВ характеризуются определенными механическими свойствами, наиболее значимыми из которых являются упругость и вязкость. Эти свойства обусловлены способностью молекул ПАВ взаимодействовать друг с другом и образовывать структурированные адсорбционные слои.

Современные экспериментальные методы исследования реологических свойств межфазных слоев на границах раздела фаз относятся к двумерной (2D) реологии. Существуют две группы методов двумерной 2D реологии. Это ротационные методы измерения вязкости и модуля упругости при наложении деформации сдвига и дилатационной реологии измерения поверхностного натяжения при гармонических изменениях объема капли (пузырька) при наложении деформации растяжение-сжатие. Наибольшее применение нашли методы дилатационной реологии. Эти методы используются в современной лабораторной практике и реализованы в виде оригинальных и коммерческих приборов [2].

Основы метода дилатационной реологии

В основе определений дилатационных реологических характеристик межфазного слоя лежат измерения динамического межфазного натяжения при осцилляциях капли раствора ПАВ с некоторой частотой.

Принцип метода висящей капли состоит в точном определении формы



капли и описании ее уравнением капиллярности Гаусса-Лапласа (рис. 1). Принцип метода висящей капли описан в [3, 4].

Схема измерений вязкоупругих свойств межфазного слоя по методу осциллирующей капли приведена на рис. 2 и 3. Метод основан на измерении капиллярного давления при осцилляции капли.

Рис. 1. Капля (а) и ее координаты (б – точки); кривые рассчитаны для различных значений поверхностного натяжения

Капля раствора определенного объема формируется на вершине капилляра при подаче раствора по

наружному каналу. Поскольку испарение растворителя может приводить к уменьшению объема капли в течение эксперимента, потери компенсируются

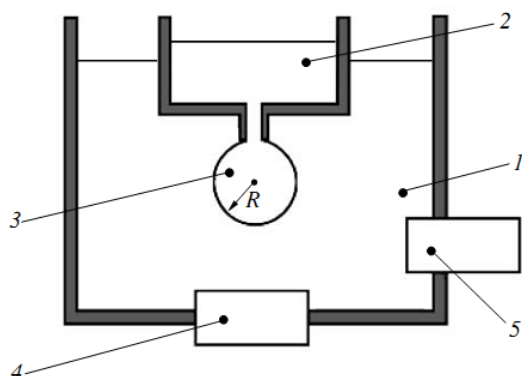


Рис. 2. Схема измерительной ячейки: 1 – водный раствор ПАВ, 2 – неполярная жидкость/воздух, 3 – капля, 4 – пьезоэлемент, 5 – датчик давления

проявляют некоторую зависимость поверхностного натяжения от размера капли или пузырька. Эта зависимость может привести к ошибке при определении модуля вязкоупругости и фазового угла, так как объем и площадь капли меняются при осцилляциях. В тензиометре РАТ-2Р используется новая расчетная процедура, описанная в работе [4], которая значительно уменьшает зависимость поверхностного натяжения от объема (площади) капли или пузырька. Оценка влияния этой ошибки на значения реологических параметров сделана в работе [5]. Показано, что при амплитуде осцилляций площади $\pm 7\%$ вариации поверхностного натяжения концентрированных растворов ПАВ или чистых жидкостей составляют ± 0.025 мН/м. Таким образом, ошибка определения модуля вязкоупругости при использовании РАТ-2Р не превышает 0.4 мН/м.

Дилатационный модуль вязкости (E_i , мН/м) характеризует отставание по фазе между зависимостями изменения поверхностного натяжения от времени, $\gamma(t)$, и изменения площади поверхности капли от времени, $A(t)$. Дилатационный модуль упругости (E_r , мН/м) пропорционален амплитуде зависимости $\gamma(t)$ (рис. 4) [6, 7]. Дилатационный модуль упругости отражает накопление энергии, а модуль дилатационной вязкости отражает потери энергии в поверхностном слое. Эти величины связаны с процессами адсорбции \leftrightarrow десорбции ПАВ в поверхностном слое при наложении деформации

подачей чистого растворителя по центральному каналу коаксиального капилляра.

После достижения адсорбционного равновесия площадь капли A подвергается периодической синусоидальной деформации (осцилляции) малой амплитуды $\Delta A/A = \pm 7-8\%$, с частотами в диапазоне $f = 0,005 - 0,2$ Гц. При таком воздействии на поверхность капли непрерывно фиксируется поверхностное натяжение и рассчитывается комплексный модуль вязкоупругости ($|E|$, мН/м) и фазовый угол (угол запаздывания) ϕ (рис. 4).

Методы формы капли или пузырька

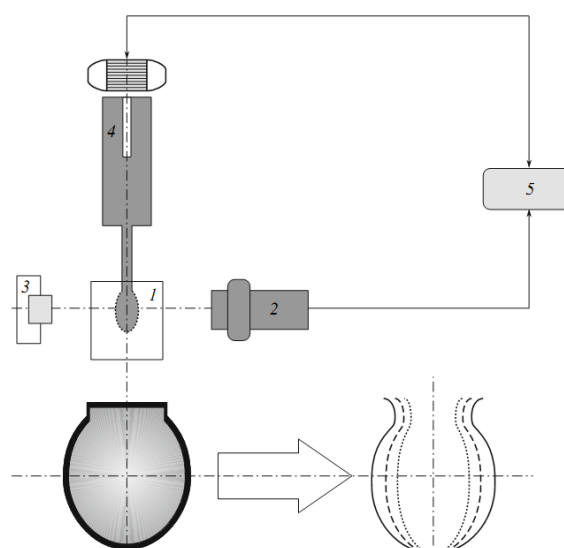


Рис. 3. Общая схема измерений вязкоупругих свойств межфазного слоя по методу осциллирующей капли: 1 – измерительная ячейка, 2 – видеокамера, 3 – источник света, 4 – дозирующее устройство, 5 – компьютер

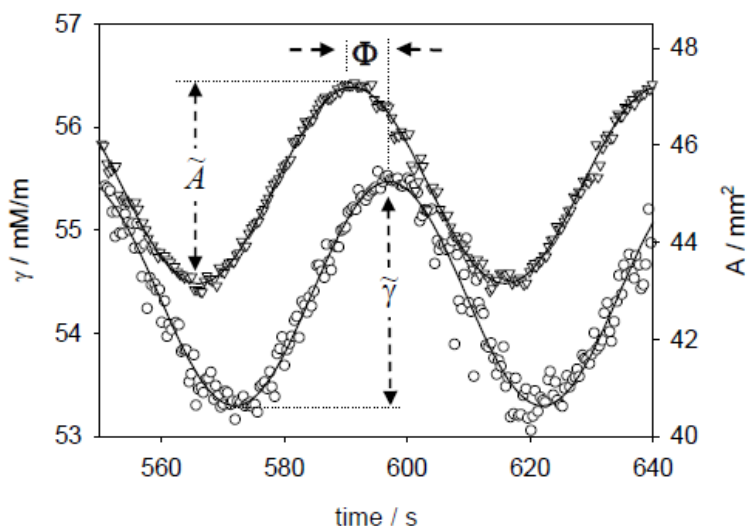


Рис. 4. Определение реологических параметров поверхностных слоев ПАВ методом дилатационной реологии

растяжение ↔ сжатие. При растяжении капли увеличивается площадь поверхности раздела фаз, при этом часть молекул ПАВ из приповерхностного слоя выходит на поверхность (адсорбция). При сжатии капли часть молекул ПАВ покидает поверхность, переходя в приповерхностный слой (десорбция) – рис. 5. Модули дилатационной упругости и вязкости позволяют характеризовать степень упорядоченности поверхностного слоя, способность к взаимодействию

между молекулами ПАВ, а также степень выраженности (заполненности) приповерхностного слоя за счет десорбции ПАВ.

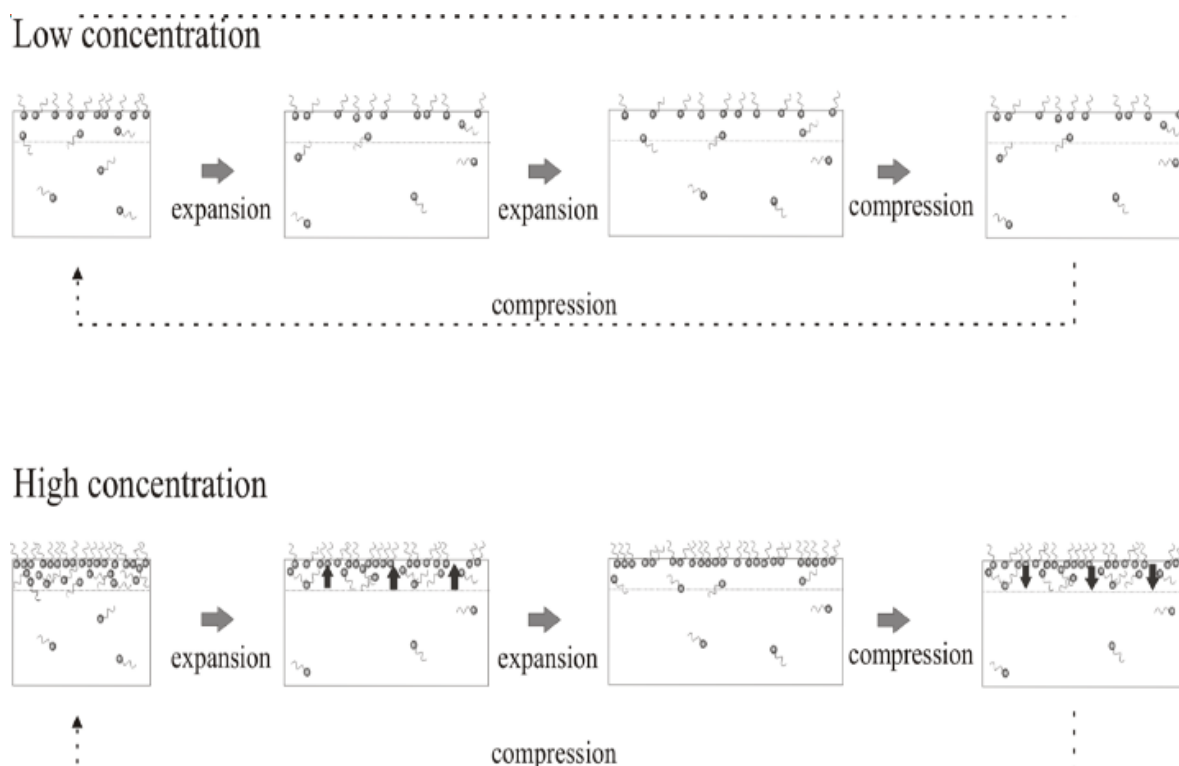


Рис. 5. Схема процессов «адсорбция ↔ десорбция» ПАВ на границе раздела фаз при деформации «растяжение ↔ сжатие». Изображение взято из [8]

Модуль вязкоупругости ($|E|$, мН/м) характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение γ . При малой амплитуде ΔA гармонических осцилляций поверхности с угловой частотой $\omega = 2\pi f$,

$\Delta A = \overline{\Delta A} \exp(i2\pi ft)$, вираження для дилатационного модуля вязкоупругости имеет вид [9]:

$$E = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (1)$$

Модуль E выражается комплексным числом, и включает реальную и мнимую компоненты:

$$|E| = E_r + iE_i, \quad (2)$$

где E_r – модуль упругости; E_i – модуль вязкости.

Реальная и мнимая части дилатационного модуля определяются выражениями:

$$E_r = |E| \cos \phi, \quad E_i = |E| \sin \phi \quad (3)$$

Выражения для модуля вязкоупругости и фазового угла имеют вид:

$$|E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}, \quad \phi = \arctg(E_i / E_r) \quad (4)$$

При исследовании вязкоупругих свойств межфазных слоев при растяжении-сжатии поверхности может быть получена величина дилатационной 2D вязкости, η_d , из соотношений:

$$\eta_d = \frac{\Delta\gamma}{d \ln A / dt}, \quad E_i = 2\pi f \eta_d, \quad \eta_d = \frac{E_i}{\omega}, \quad \omega = 2\pi f - \text{круговая частота.} \quad (5)$$

Величина дилатационной вязкости определяется углом сдвига фаз (фазовый угол, ϕ) между изменением площади поверхности и изменением поверхностного натяжения [2]:

$$\eta_d = \frac{E_r \operatorname{tg} \phi}{f} \quad (6)$$

Величина дилатационной вязкости может зависеть от частоты осцилляции капли. Это указывает на неньютоновское поведение системы и отражает релаксационные свойства межфазных слоев.

Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями поверхности капли анализируются с использованием преобразования Фурье [10]:

$$E(i\omega) = A_0 \frac{F[\Delta\gamma]}{F[\Delta A]}, \quad (7)$$

где A_0 – начальная площадь поверхности капли, ω – угловая частота осцилляций.

Применение метода дилатационной реологии

1. Система ПАВ-неэлектролит

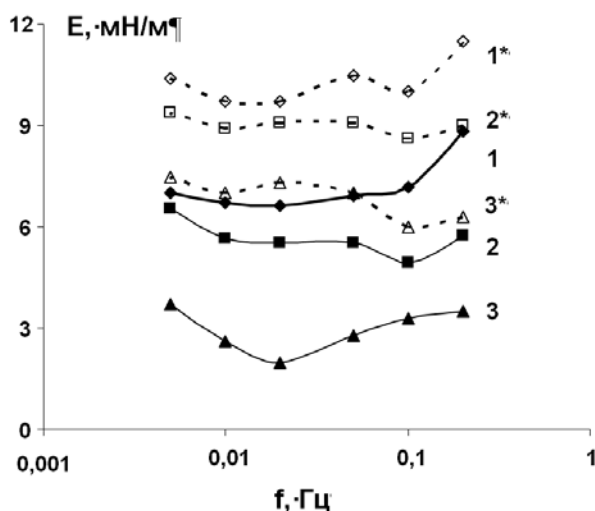


Рис. 6. Изменение модуля вязкоупругости от частоты осцилляций капли для водных и водноспиртовых растворов додецилсульфата натрия: $C_{\text{ДСН}} = 0,5$ ммоль/л (1), $C_{\text{сп}} = 4,0$ %: этанол (2), *n*-пропанол (3); $C_{\text{ДСН}} = 1,0$ ммоль/л (1*), $C_{\text{сп}} = 4,0$ %: этанол (2*), *n*-пропанол (3*)

ослаблению механических свойств поверхностных слоев за счет вытеснения молекул ДСН молекулами низших спиртов. Величина модуля вязкоупругости растворов ДСН при высоких концентрациях спирта приближается к модулю вязкоупругости водноспиртовых растворов ($E = 2 - 4$ мН/м). Концентрация ДСН в растворе и вид спирта не оказывают заметного влияния на характер изменения модуля вязкоупругости от частоты.

Характер межфазного слоя ДСН в водноспиртовых растворах может быть связан с образованием комплексов между ДСН и спиртом. Возможность образования таких комплексов была показана квантовохимическими расчётами комплексов $\text{ДСН} \cdot (\text{РОН})_m$, который был выполнен методом РМЗ в пакете программ МОРАС [11]. На рис. 7 приведена структура комплекса $\text{ДСН} \cdot (\text{СН}_3\text{ОН})_5$ с оптимизированной геометрией.

В качестве примера таких систем рассмотрены реологические свойства поверхностных слоев водных растворов додецилсульфата натрия (ДСН) с низшими спиртами (этанол, *n*-пропанол). На рис. 6 приведены зависимости изменения модуля вязкоупругости от частоты осцилляций капли для растворов додецилсульфата натрия (ДСН) и его смесей со спиртами.

Увеличение концентрации спирта в системе приводит к заметному снижению значений модуля вязкоупругости, что может быть связано с конкурентной адсорбцией на границе раздела жидкость – газ между молекулами ДСН и *РОН*, которая способствует

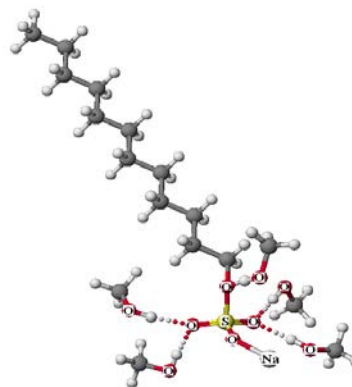


Рис. 7. Оптимизированная структура комплекса $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}) \cdot (\text{СН}_3\text{ОН})_5$

2. Природные полиэлектролиты

Исследование свойств природных полиэлектролитов (гуминовые кислоты, хитозан, полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты и др.) и полиэлектролитных комплексов определяется потребностями как фундаментальной, так и прикладной науки. Эти вещества широко применяются

в различных областях химической технологии, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды и т.д.

В работе рассмотрены реологические свойства межфазных слоев солей гуминовых кислот, белков и хитозана.

Экспериментальная зависимость модуля вязкоупругости гумата натрия от поверхностного давления при частоте осцилляций 0.1 Гц представлена на рис. 8. Там же показана рассчитанная зависимость предельного модуля

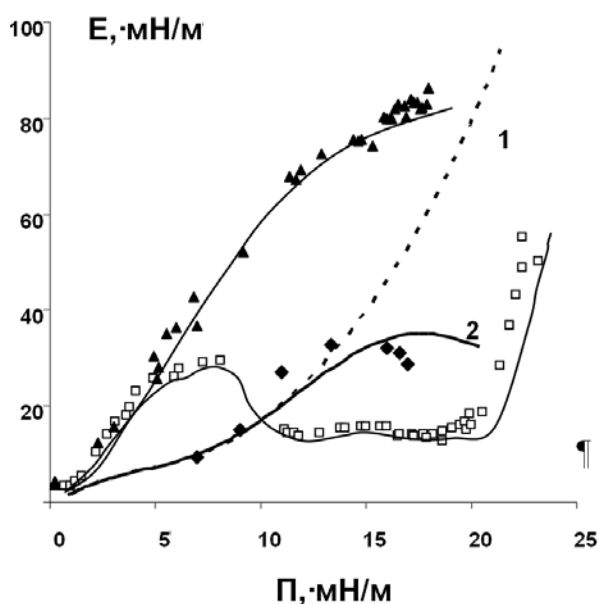


Рис. 8. Изменение модуля вязкоупругости (E) от поверхностного давления (Π) для гумата натрия по данным настоящей работы (1) и для β -казеина (2) и β -лактоглобулина (3) по данным работы [14] при частоте осцилляции капли 0,1 Гц.

Кривые 1 и 2 – предельная (высокочастотная) упругость растворов гумата натрия: 1 – для монослойной адсорбции, 2 – для бислойной адсорбции

упругости E_0 , для монослойной (кривая 1) и бислойной адсорбции (кривая 2). Видно, что модель бислойной адсорбции лучше описывает экспериментальные данные и (в отличие от монослойной) отражает экстремальный ход зависимости $E = f(\Pi)$. Эти зависимости для полиэлектролитов белковой природы, β -казеина и β -лактоглобулина, при частоте осцилляций 0.1 Гц, полученные в работе [12-14] методом формы осциллирующей капли, также показаны на рис. 8. Экспериментальные значения модуля вязкоупругости для гумата натрия сопоставимы со значениями $|E|$ для белков с молекулярной массой, близкую к массе ГН. Как видно зависимость $|E|$ от Π для ГН

занимает промежуточное положение между глобулярным β -лактоглобулином и гибкоцепным β -казеином. Вероятно, это обусловлено особенностями структуры молекулы ГН, которая включает как конденсированные ароматические ядра, так и фрагменты с линейным строением.

Согласно данным табл. 1 величины реологические параметры для гумата натрия имеют промежуточные значения по сравнению с глобулярными белками и β -казеином, что также может быть связано с возможными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями солей гуминовых кислот в поверхностном слое.

Мономолекулярные слои гумата натрия можно относить к упругим поверхностным пленкам. Высокие значения модуля вязкоупругости поверхностных пленок этого полиэлектролита характеризует высокую степень их упорядоченности и организованности, а также развитую способность к межмолекулярным взаимодействиям. Низкие значения фазового угла указывают на то, что при деформировании капли процесс десорбции протекает очень медленно, т.е. приповерхностный слой не выражен.

Таблица 1 Реологические характеристики поверхностных слоев природных полиэлектролитов

Параметр	Альбумин	β -казеин	Хитозан	Гумат натрия	Сульфогумат натрия
$ E $, мН/м	70 [15]	9,5* [14, 16]	20,5-25,5 [17]	33	37
E_r , мН/м	68	9	4-5	32	35
E_i , мН/м	10	3	20-25	5	7
ϕ	0	0,33	4-6	11	12

Из табл. 1 следует, что такое же поведение характерно для белков. Для другого класса природных полиэлектролитов, полисахаридов на основе хитина, имеет место обратная зависимость, так, для мономолекулярных слоев хитозана характерны высокие значения фазового угла и низкие – модуля вязкоупругости. В таких поверхностных слоях нет никаких признаков структурной упорядоченности [17].

3. Системы полиэлектролит-неэлектролит

Результаты исследования реологических свойств поверхностных слоев гумата натрия в присутствии этанола приведены на рис. 9. Величина модуля

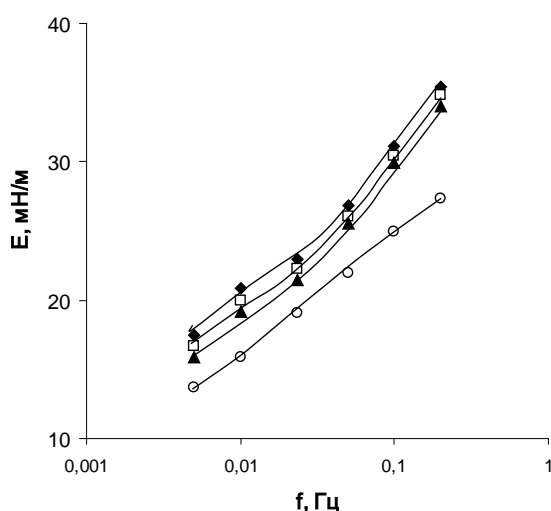


Рис. 9. Экспериментальные зависимости изменения модуля вязкоупругости от частоты осцилляций для водных растворов гумата натрия ($C_{гн} = 7,6$ г/л) и его смесей с этанолом. Концентрация этанола, моль/л: 1 – 0,0, 2 – 0,33, 3 – 0,66, 4 – 0,99

вязкоупругости для водных растворов этанола при тех же концентрациях, что и в смеси с гуматом, изменяется от 2,0 до 0,3 мН/м. Поэтому добавление неэлектролитов приводит к снижению абсолютных значений модуля вязкоупругости. Фазовый угол по сравнению с чистым гуматом натрия (около 15°) изменяется незначительно и находится в пределах $9-12^\circ$. Аналогичным образом ведут себя и другие исследованные неэлектролиты.

Подобные закономерности влияния добавок этанола на реологические характеристики растворов белков описаны в [18, 19]. В работе [18] отмечено, что уменьшение модуля вязкоупругости с увеличением концентрации этанола связано с конкурентной адсорбцией между молекулами белка и спирта.

4. Системы полиэлектролит-ПАВ

Среди смесей поверхностно-активных веществ особый интерес представляют смеси высокомолекулярных и низкомолекулярных ПАВ [20-22]. Это связано с тем, что компоненты таких смесей способны выполнять различные функции при формировании дисперсных систем.

Низкомолекулярные ПАВ могут значительно уменьшать межфазное натяжение, способствуя процессам разжижения (пластифицирования), эмульгирования и пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз, которые предотвращают разрушение дисперсных систем за счет агрегации и седиментации или коалесценции («коллоидная защита»), то есть выполняют стабилизирующую функцию.

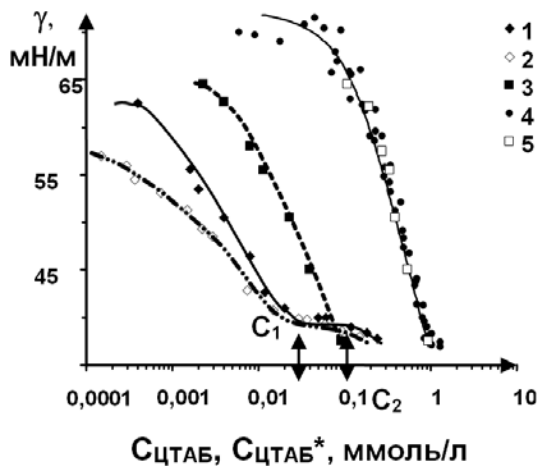


Рис. 10. Изменение равновесного поверхностного натяжения смесей ГН/ЦТАБ (1, 2) и растворов ЦТАБ от концентрации ЦТАБ (3) и от средней активности ионов ЦТАБ, $C_{\text{ЦТАБ}}^*$: 4 – литературные данные для ЦТАБ, 5 – эксперимент для ЦТАБ. $C_{\text{ГН}}$, мас. %: 1 – 0,06; 2 – 0,76

Смеси ГН/ЦТАБ более эффективно снижают поверхностное натяжение (до C_1), чем каждый компонент в отдельности (синергизм) – рис. 10.

При этом возрастает поверхностная упругость (модуль упругости E_r), а модуль вязкости практически не изменяется – рис. 11. Фазовый угол (ϕ при $f = 0,1$ Гц) растворов ГН/ЦТАБ с ростом концентрации ЦТАБ монотонно увеличивается от 5 до 40°. Для индивидуальных растворов ГН: $\phi = 15^\circ$ при $c_p = 7,6$ г/л и $\phi = 3,3^\circ$ при $c_p = 0,06$ г/л. Такое поведение может быть связано с образованием высокоупорядоченной структуры адсорбционного слоя и обусловлено возможностью образования комплексов оптимального состава между макроанионом гумата натрия и катионом цетилтриметиламмония R-COO⁻-ЦТА⁺.

Область плато на изотермах $\gamma = f(C_{\text{ЦТАБ}})$ при $C_{\text{ЦТАБ}}$ от C_1 до C_2 определяется снижением модуля упругости и ростом модуля вязкости (E_i), т.е. поверхностный слой становится вязкоупругим. Это указывает на разупорядочивание структуры адсорбционного слоя и может быть связано с образованием и распадом комплексов ГН/ЦТАБ разной конфигурации [26].

Соли гуминовых кислот (ГК) относятся к слабым природным полиэлектролитам и проявляют свойства анионных ПАВ. Благодаря наличию активных кислых групп (-COOH и -OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [23-25]. Положительно заряженные ионы ЦТАБ образуют стабильные ионные пары с макроанионом гумата натрия. Образование комплексов полиэлектролит/ПАВ различного состава влияет на адсорбционные и поверхностные реологические характеристики таких смесей [26-28].

Соли гуминовых кислот (ГК) относятся к слабым природным полиэлектролитам и проявляют свойства анионных ПАВ. Благодаря наличию активных кислых групп (-COOH и -OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [23-25]. Положительно заряженные ионы ЦТАБ образуют стабильные ионные пары с макроанионом гумата натрия. Образование комплексов полиэлектролит/ПАВ различного состава влияет на адсорбционные и поверхностные реологические характеристики таких смесей [26-28].

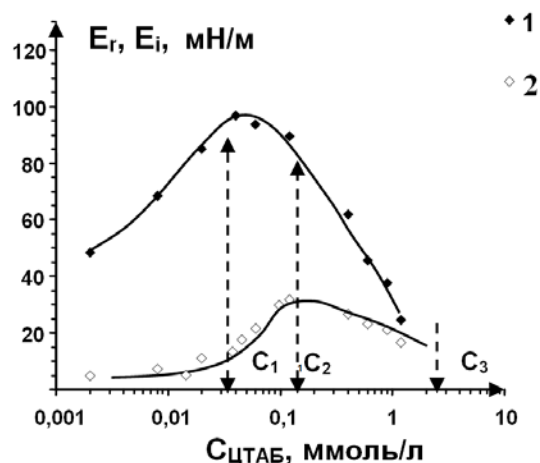


Рис. 11. Изменение модуля упругости E_r (1) и модуля вязкости E_i (2) ($\nu = 0,1$ Гц) смесей ГН/ЦТАБ в зависимости от концентрации ЦТАБ, $C_{\text{ГН}} = 0,06$ мас. %

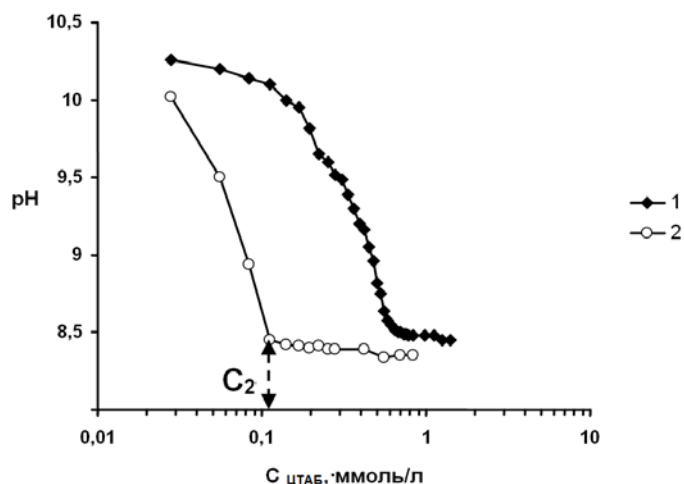


Рис. 12. Кривые потенциметрического титрования гумата натрия ($C_{ГН} = 0.06\%$) раствором ЦТАБ в зависимости от времени перемешивания, мин: 1 – 2, 2 – 15

Возможность образования комплексов $R-COO^- - CTA^+$ показана потенциметрически. Как следует из рис. 12, при добавлении к раствору гумата натрия раствора ЦТАБ снижается равновесное значение pH среды, которое достигается при перемешивании в течение длительного времени (15 мин) и соответствует концентрации ЦТАБ, близкой к C_2 .

Длительность установления равновесного pH среды при таком титровании может быть связана с тем, что значительная часть функциональных групп

макроаниона гумата натрия стерически недоступна для взаимодействия в силу экранирования фрагментами макромолекулы ГН и размеров катиона ЦТА⁺. Уменьшение величины γ и возрастание E_r в диапазоне $C_{CTAB} < C_1$, а также уменьшение параметра E_r и рост E_i может быть связано с перераспределением растворимых в воде комплексов $R-COO^- - CTA^+$ за счет блокирования заряда в поверхностном слое. Аналогичный эффект блокирования заряда макроаниона полиэлектролита (ГН) может быть вызван снижением pH среды.

Влияние смесей ГН/ЦТАБ разного состава на реологические характеристики поверхностных слоев приведены в табл. 2. При соотношении компонентов в смеси ГН/ЦТАБ=1:1 образуются поверхностные пленки с высокими значениями модулей вязкоупругости и упругости. Увеличение соотношения ГН/ЦТАБ=1:10 приводит к дестабилизации и разупорядочиванию поверхностного слоя и резким снижением параметров упругости.

Таблица 2. Реологические параметры поверхностных слоев гумата натрия (при $C_{ГН} = 0.38$ ммоль/л) и его смесей с цетилтриметиламмоний бромидом

Соотношение ГН : ЦТАБ	$ E $, мН/м	E_r , мН/м	E_i , мН/м	ϕ , град.
ГН без ЦТАБ	22	21	7	10
19 : 1	25	22	7	10
1 : 1	40	35	15	35
1 : 10	7	5	5	40

Список использованной литературы

1. Русанов А. И. Межфазная тензиометрия / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. — СПб: Химия, 1994. — 400 с.
2. Деркач С. Р. / Деркач С. Р., Kragel J., Miller R. // Коллоид. журн. — 2009. — Т. 71, № 1. — С. 5.
3. Loglio G. [at all]. Novel Methods to Study Interfacial Layers—Amsterdam: Elsevier, 2001. — 320 p.
4. Zholob S.A. [at all]. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2007. — Vol. 134–135. — P. 322.

5. Fainerman V.B. [at all]. // Colloids Surfaces A. — 2009. — Vol. 334. — P. 22.
6. Ravera F. Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology / Ravera F. Liggieri L., Loglio G. — Leiden: Brill, 2009. — P. 137.
7. Kovalchuk V.I. [at all]. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2005. — Vol. 114–115. — P. 303.
8. Andersen A. Surfactants Dynamics at Interfaces. Diss....Dr. rer. nat. — Amsterdam, 2005.
9. Ravera F. Progress in Colloid and Interface Science, Interfacial Rheology / Ravera F., Liggieri L., Loglio G. — Leiden: Brill, 2009. — P. 137.
10. Zdziennicka A. [at all]. // J. Colloid Interface Sci. — 2008. — Vol. 317. — P. 44.
11. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И.Г. Каплан. — М.: Наука, 1982. — 312 с.
12. Файнерман В. Б. / В. Б. Файнерман, Р. Миллер // Коллоид. журн. — 2005. — Т. 67, № 4. — С. 437.
13. Lucassen-Reynders, E. H / Lucassen-Reynders, E. H., Fainerman V. B., Miller R. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — Vol. 108. — P. 9173.
14. Benjamins J. / Benjamins J., Lyklema J., Lucassen-Reynders E. H. // Langmuir. — 2006. — Vol. 22. — P. 6181.
15. Miller R. / Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V. [at all] // Advances in Colloid and Interface Science. — 2000. — V. 86. — P. 39.
16. Miller R. / Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V. [at all] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2000. — V. 161. — P. 151.
17. Babak V.G. // Colloid. Polym. Sci. — 2006. — V. 284. — P. 745.
18. Rosario Rodriguez Niño M. / M. Rosario Rodriguez Niño, Peter J. Wilde, David C. // J. Agric. Food Chem. — 1997. — V. 45(8). — P. 3016.
19. Dussaud A. / Dussaud A., Vignes-Adler M. // Journal of Colloid and Interface Sci. — 1994. — V. 167. — P. 256.
20. Langevin D. // Advances in Colloid and Interface Science. — 2009. — V. 147-148. — P. 170.
21. McLoughlin D. / McLoughlin D., Langevin D. // Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — V. 250. — P. 79.
22. Monteux C. / Monteux C., Fuller G.G., Bergeron V. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 16473.
23. Yee M.M. / Yee M.M., Miyajima T., Takisawa N. // Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2006. — V. 272. — P. 182.
24. Ishiguro M. / Ishiguro M., Tan W., Koopal L.K. // Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2007. — V. 306. — P. 29.
25. Guo-Ping Sheng / Guo-Ping Sheng, Meng-Lin Zhang, Han-Qing Yu // J. Colloid Interface Sci. — 2009. — V. 331. — P. 15.
26. Taylor D.J.F. / Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2007. — V. 132. — P. 69.
27. Fainerman V.B. / Fainerman V.B., Zholob S.A., Leser M.E. [at all] // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 16780.
28. Noskov B.A. / Noskov B.A., Loglio G., Miller R. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 18615.

Надійшла до редколегії 20.02.2014.

С.Л. Хилько ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДИЛАТАЦІЙНОЇ РЕОЛОГІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖФАЗНИХ ШАРІВ НА МЕЖІ РОЗПОДІЛУ РІДИНА-ГАЗ

Викладено основи методу дилатаційної реології і його застосування для дослідження властивостей міжфазних шарів на межі розподілу рідина-газ. Розглянуто можливості методу для вивчення поверхневих реологічних властивостей розчинів ПАР-неелектроліт, природних поліелектролітів, систем поліелектроліт-неелектроліт і поліелектроліт-ПАР.

Ключові слова: дилатаційна реологія, міжфазні шари, межа розподілу рідина-газ.

S.L. Khil'ko APPLICATION OF DILATIONAL RHEOLOGY FOR STUDY OF INTERFACIAL LAYERS AT THE LIQUID-GAS

The fundamentals of the method dilational rheology and its application for study the properties of interfacial layers at the liquid-gas were presented. The possibilities of the method for the study of

surface rheological properties of solutions systems surfactant-non-electrolyte, natural polyelectrolytes, non-electrolyte-polyelectrolyte and polyelectrolyte-surfactant were considered.

Important sources of information on the structure and properties interfacial layers of surfactants are their rheological characteristics. Comparison of the rheological properties of interfacial layers with their composition and internal structure determines the selection and optimization of their composition for various practical applications.

These layers of surfactants are characterized by certain mechanical properties, the most significant of which are the elasticity and viscosity. These properties are caused by the ability of the surfactant molecules to interact with each other and form a structured adsorption layers.

Modern experimental methods for studying the rheological properties of interfacial layers at interfaces belong to the two-dimensional (2D) rheology. There are two groups of methods of two-dimensional 2D rheology. This rotational viscosity measurement methods modulus at imposing strain shear and dilatational rheology measurement when applied strain tension-compression. Increasingly used methods found dilated rheology. These methods are used in modern laboratory practice and implemented in the form of original and commercial devices

Keywords: dilational rheology, interfacial layers, liquid-gas.

Хилько Светлана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: sv-hilko@yandex.ru.

УДК 623.459.4:542.92

Л.Н. Вахитова, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **К.В. Матвиенко**, **Н.А. Таран**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **В.В. Рыбак**, канд. хим. наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк); **Я.Ф. Бурдина**, канд. хим. наук (Одесский Национальный медицинский университет, г. Одесса)

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА И ПЕРГИДРОЛИЗА ПАРАОКСОНА В МИКРОЭМУЛЬСИИ

Изучено взаимодействие 4-нитрофенилового эфира диэтилфосфорной кислоты (параоксона) с HO^- и HOO^- -анионами в микроэмульсии (МЭ) типа «масло в воде» при варьировании компонентов микроэмульсии. Установлено, что реакция разложения параоксона протекает преимущественно в поверхностном слое микрокапли масла и формально механизм взаимодействия имеет сходство с последовательностью стадий межфазного катализа. Проведено математическое моделирование кинетики изучаемых процессов в рамках псевдофазной распределительной модели и модели межфазного катализа. Определена реакционная способность HO^- и HOO^- -анионов на поверхности микрокапли катионной микроэмульсии.

Ключевые слова: микроэмульсия, модель межфазного катализа, нуклеофильное замещение, константа скорости реакции.

Анализ литературных источников по количественному описанию химических взаимодействий в микроэмульсии показывает, что для определения констант скорости второго порядка на поверхности или внутри «масляной» капли часто используют псевдофазную модель [1, 2], модели ферментативного катализа [3] или ионного обмена [4, 5], в которых объем микрокапель рассчитывается как сумма объемов органического растворителя, содетергента и детергента. Поскольку ранее [6] было определено, что реакция разложения параоксона протекает преимущественно в поверхностном слое микрокапли,