

Г. Г. КОЧЕГАРОВ

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ
ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ КВАРЦА**

Понижение прочности твердых тел в результате адсорбционного взаимодействия с молекулами окружающей среды («эффект Ребиндера») проявляется на кристаллах с любым типом межатомных связей, вместе с тем это явление характеризуется химической избирательностью [1]. В работах [2—6] рассмотрены основные закономерности и с привлечением теории дислокаций описан механизм адсорбционного понижения прочности металлов.

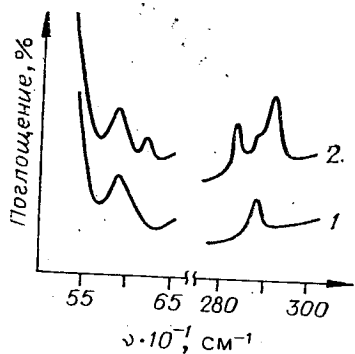


Рис. 1. ИК-спектр кварца, диспергированного в дистиллированной воде (1) и растворе ГСН (2) в области 3000—550 см⁻¹.

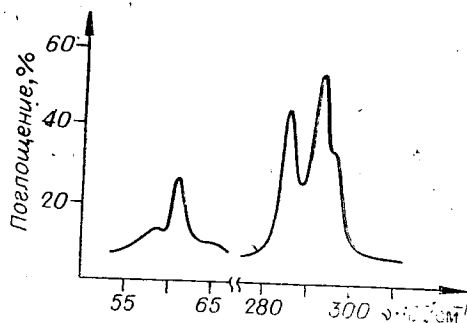


Рис. 2. ИК-спектр ГСН.

В данной работе с использованием метода ИК-спектроскопии исследуется природа адсорбционного взаимодействия ионных поверхностно-активных веществ — гексилсульфата натрия (ГСН) и цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) — при диспергировании и рассматривается влияние адсорбционного взаимодействия на электронную структуру химических связей в твердом теле на примере кварца. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20, для чего в вазелиновом и фторированном маслах готовили суспензию кварца, диспергированного в разных средах. Диспергирование кварца проводили в агатовом барабане шарами из агата.

В ИК-спектре кварца, диспергированного в дистиллированной воде (рис. 1, кривая 1), наблюдается полоса антисимметричных деформационных ($\delta_{as} = 590 \text{ см}^{-1}$) колебаний SiO_4 -тетраэдров кремнекислородного каркаса. В спектре кварца, диспергированного в водном растворе ГСН, появляется полоса деформационного колебания ($\delta_1 = 625 \text{ см}^{-1}$) сульфогруппы — SO_3^- (наблюдающаяся в ИК-спектре чистого ГСН, см. рис. 2) и полосы $\nu_{\text{C-H}} = 2845$ и $\nu_{\text{C-H}} = 2944 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний углеводородной цепи молекул ГСН (рис. 1, кривая 2) вследствие адсорбции ГСН на кварце. Многократная промывка в воде не меняет ни формы, ни положения полос поглощения δ_1 , $\nu_{\text{C-H}}$ и $\nu_{\text{C-H}}$, следовательно, адсорбционное взаимодействие молекул ГСН с кварцем выходит за пределы слабых возмущающих влияний и должно иметь более глубокое происхождение.

Информацию о механизме адсорбционного взаимодействия ГСН с кварцем можно получить, проследив за изменением полос поглощения молекул воды, координационно связанных с поверхностью SiO_2 , и поверхностных ОН-групп на кварце. Наличие в спектре кварца, диспергированного в дистиллированной воде, полосы валентных $\nu_k = 3665 \text{ см}^{-1}$ и деформационных $\nu_d = 1645 \text{ см}^{-1}$ колебаний молекул воды (рис. 3, кривая 1) показывает, что вода взаимодействует в молекулярной форме с координационно-ненасыщенными атомами Si поверхности кварца по координационному механизму [7]. Адсорбция ГСН на кварце при диспергировании приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы поглощения ν_k молекул H_2O , координационно связанных с поверхностью кварца (рис. 2, кривая 2). Интенсивность полосы свободных гидроксидов $\nu_{\text{OH}} = 3749 \text{ см}^{-1}$ при этом практически не изменяется. Следовательно, молекулы ГСН взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами Si поверхности кварца с образованием донорно-акцепторных связей, вступая в своеобразную «конкуренцию» с молекулами H_2O при замещении адсорбционных центров, что сопровождается исчезновением полосы ν_d .

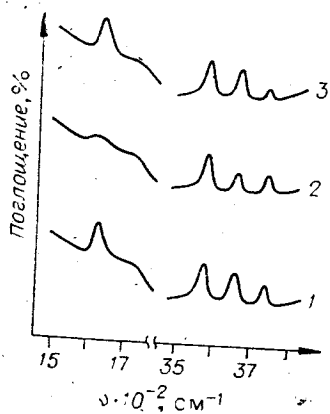


Рис. 3. ИК-спектр кварца, диспергированного в дистиллированной воде (1) и растворах ГСН (2) и ЦТАБ (3).

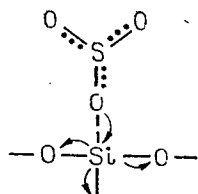
Такое взаимодействие молекул ГСН с кварцем можно объяснить квантовохимическими особенностями силоксановой связи. Для кремния характер химической связи определяется sp^3 -гибридными орбиталями. Но у Si имеются вакантные $3d$ -уровни, которые обуславливают особенности его кислородных соединений. Из вычисления интегралов перекрывания следует, что внешние d -орбитали могут образовывать сильную направленную связь [8]. Результаты, вытекающие из применения теории групп для рассмотрения диаграммы молекулярных орбиталей тетраэдрической группы SiO_4 , изложены в [9], из которых следует, что связь могут образовывать такие орбитали центрального атома и лигандов, которые преобразуются по одинаковым неприводимым представлениям группы симметрии данного комплекса (орбитали, относящиеся к одинаковым типам симметрии). Для тетраэдрических ионов кремния в его соединениях характерна большая устойчивость, что, по ряду экспериментальных данных [10], связано с участием в образовании химической связи $3d$ -орбиталей, которые близки по энергии к s - и p -орбиталям внешней электронной оболочки. Мостиковый атом кислорода силоксановой связи находится в состоянии sp -гибридизации, остальные валентные орбитали кислорода образуют две делокализованные π -связи с вакантными $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталями кремния (поскольку, исходя из симметрии между p -орбиталями лигандов и d -орбиталями центрального атома в тетраэдрическом окружении, было показано, что все d -орбитали центрального атома способны образовать π -связь с орбиталями лигандов и перекрывание с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ в $\sim\sqrt{3}$ раза больше перекрывания с орбиталями d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} [11]), что определяет частичную двоесвязность кремнекислородной связи.

Однако вакантные d -орбитали атома Si в кварце заселены не полностью, поэтому кремний сохраняет акцепторную способность. При взаимодействии электронодонорной группы — SO_3^- молекул ГСН, имеющей пирамидальную структуру с локальной симметрией C_{3v} с равноценными связями, с кремнием происходит смещение электронной плотности сульфогруппы на d -орбиталь атома Si, что обуславливает образование донорно-акцепторной связи. Такое взаимодействие сопровождается, возможно, изменением типа локальной симметрии сульфогруппы с C_{3v} на C_s [12], поскольку снимается вырождение колебательных уровней дважды вырожденных антисимметричных валентных колебаний сульфогруппы, что основывается на данных по снижению симметрии аниона — SO_3^- при взаимодействии с катионом [13].

В ИК-спектре кварца, диспергированного в растворе ЦТАБ, наблюдается полоса валентных ν_k и деформационных ν_d колебаний молекул воды, координационно связанных с валентно-непосыщенными атомами кремния (рис. 3, кривая 3). Интенсивность этих полос не отличается от их интенсивности в спектре кварца, диспергированного в дистиллированной воде. Однако наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп ν_{OH} . Полосы ν_{1CH} и ν_{2CH} валентных колебаний СН-связи углеводородного радикала молекул ЦТАБ, как и в случае кварца, диспергированного в растворе ГСН, обладают высокой устойчивостью к промыванию, что свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии молекул ЦТАБ с кварцем. Хемосорбция ЦТАБ на SiO_2 обусловлена взаимодействием электроноакцепторной группы $\text{>N}^+\text{<}$, обладающей сильным индуктивным влиянием, с поверхностным атомом кислорода.

Рассмотренная природа адсорбционного взаимодействия ГСН и ЦТАБ с кварцем позволяет высказать (с использованием представлений о подвижности силоксановых мостиков и специфике их электронного строения [14]) гипотезу о механизме адсорбционного понижения прочности кварца.

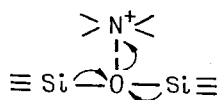
Смещение электронной плотности сульфогруппы на внешнюю d -орбиталь атома кремния при адсорбционном взаимодействии ГСН с кварцем снижает эффективный положительный заряд на кремнии, что изменяет характер распределения электронной плотности силоксановой связи — центр тяжести электронного облака связи смещается по индуктивному механизму ($+I$ -эффект) к атомам кислорода по схеме



вследствие смещения π -электронной плотности.

Смещение π -электронной плотности связи Si—O к атому кислорода в результате уменьшения электроноакцепторных свойств кремния понижает степень ковалентности связи вследствие уменьшения $p\pi - d\pi$ -взаимодействия между атомами Si и O. Понижение порядка связи Si—O уменьшает величину ее постоянной, равновесное межатомное расстояние связи увеличивается, а энергия ее разрыва понижается.

Хемосорбция ЦТАБ на кварце вызывает смещение электронной плотности атома O к электроноакцепторной группе $>N^+<$. Вследствие этого нуклеофильные свойства атома O понижаются, электронная плотность кремнекислородной связи смещается к кислороду по индуктивному механизму ($-I$ -эффект) по схеме



Смещение π -электронной плотности к атому кислорода приводит к понижению двоевязности силоксановой связи. Кроме того, присутствие на атомах кремния координационно связанных молекул воды (наличие в ИК-спектре полос ν_k и ν_d) понижает акцепторные свойства кремния. Повышение ненасыщенности связи Si—O уменьшает энергию ее разрыва.

Таким образом, квантово-химическое рассмотрение электронной структуры силоксановой связи и характера адсорбции молекул среды позволяет сказать, что механизм адсорбционного понижения прочности кварца заключается в изменении природы кремнекислородной связи при адсорбционном взаимодействии со средой. Электронное возбуждение передается по системе силоксановых связей [15], а уменьшение энергии связей при адсорбции понижает уровень локальной концентрации разрушающих напряжений.

Необходимо отметить, что адсорбционное понижение прочности твердых тел — явление многогранное, и однозначное решение вопроса о его механизме требует дальнейших исследований. В данной работе рассмотрена одна из существенных сторон этого вопроса, а предложенная модель механизма адсорбционного понижения прочности кварца позволяет судить на молекулярном уровне об изменениях состояния химических связей в твердом теле в результате адсорбционного взаимодействия со средой при диспергировании.

Институт геологии и геофизики
СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию
19/VIII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Reh binder P. A., Shehukin E. D. Progress in Surface Science, 1972, v. 3, pt. 2, p. 97.
2. Перцов Н. В., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 1068.
3. Ребиндер П. А., Лихтман В. И., Кочанова Л. А. ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 985.

4. Лихтман В. И., Шукин Е. Д. Усп. физ. наук, 1958, т. 66, с. 213.
5. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В., Перцов Н. В. и др. ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 1392.
6. Гликман Е. Э., Горюнов Ю. В. Физико-химическая механика материалов, 1978, т. 14, с. 20.
7. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А. Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 8, с. 872.
8. Craig D. P., Maccol A. et. al. J. Chem. Soc., 1954, p. 332.
9. Марселл Дж. и др. Теория валентности.— М.: Мир, 1968. 520 с.
10. Voronkov M. G., Feshin V. P. In: Determination of organic structures by Physical methods. N. Y.: Acad. Press, 1972.
11. Cruickshank D. W. J. J. Chem. Soc., 1961, p. 5486.
12. Кочегаров Г. Г. Изв. СО АН СССР, 1977, № 2. Сер. хим. наук, вып. 1, с. 62.
13. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие.— М.: Мир, 1972. 404 с.
14. Чукин Г. Д. Журн. прикл. спектроскоп., 1974, т. 21, с. 879.
15. Стрелко В. В. и др. В кн.: Адсорбция и адсорбенты, вып. 3. Киев: Наукова думка, 1975, с. 64.

G. G. Kochegarov

MOLECULAR INTERACTION ON INTERFASE
AT DISPERSING QUARTZ

The mechanism of adsorption of the sodium hexylsulphate and cetyltrimethylammoniumbromide on the quartz at the grinding is examined. It's influence on the nature lower of ultimate stress of quartz is suggested.
