

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАВ НА КИНЕТИКУ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ СУБСТРАТА

А. А. ШАГИНЯН, О. М. АЙВАЗЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 15 V 1974

Как известно [1], с увеличением концентрации водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) система претерпевает ряд последовательных структурных превращений от мицеллярного раствора до жидкокристаллических мезофаз. В воде агрегаты молекул ПАВ окружены слоем связанной воды, молекулы которой ориентированы под воздействием поля диссоциированных ионов молекул ПАВ.

В жидкокристаллических мезофазах вся вода в системе переходит в связанное, ориентированное состояние. Помимо структурных свойств, растворы ПАВ обладают также способностью солюбилизовать не растворимые или малорастворимые в воде вещества. Имеющиеся литературные данные дают основание полагать, что молекулы субстрата распределяются по гидрофильным (слой Штерна) и гидрофобным зонам агрегатов ПАВ (2,3).

Для выяснения зависимости процесса солюбилизации от структурных изменений агрегатов ПАВ нами изучена кинетика солюбилизации *о*-, *м*- и *п*-ксилолов, в водных растворах алкилсульфоната натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) марки Е-30 (содержание основного вещества 97, примесей 3%) в широком интервале концентраций—от критической концентрации мицеллообразования (ККМ) до 1,6 моль/л. Одновременно для контроля над структурными переходами агрегатом ПАВ был исследован логарифм вязкости системы до и после солюбилизации. *о*-, *м*-, *п*-Ксилолы марки «ч.д.а.» были использованы после повторной ректификации.

Кинетические кривые солюбилизации получены на установке (рис. 1), принцип работы которой заключается в следующем: через определенные промежутки времени под давлением воздуха органическая фаза, нанесенная тонким слоем на поверхность водного раствора ПАВ в реакторе, поднимается в капилляр 4, где и определяется ее расход. Измерения проводились при 20°, pH=9,2. Ввиду того, что данные, полученные для всех изомеров ксилола, идентичны, на кривых будет фигурировать «ксилол».

Из кривых изменения как абсолютной *I* (рис. 2), так и удельной 2 (рис. 2) величин солюбилизации (УВС-количество солюбилизован-

ного вещества в молях, приходящее на один моль ПАВ) с концентрацией ПАВ видно, что при 0,8—1,0 моль/л имеет место скачок УВС, что несомненно, обусловлено структурным изменением мицелл.

На рис. 3 приведены зависимости абсолютной (1) и удельной (2) скоростей солюбилизации от концентрации ПАВ. Как видно из кривых, начальная стадия солюбилизации имеет первый порядок по концентрации ПАВ (порядок определен углом наклона прямолинейной зависимости логарифма начальной скорости от логарифма концентрации ПАВ). Структурные изменения, имеющие место в интервале концентраций ПАВ от 0,8 до 1,0 моль/л приводят к уменьшению скорости просачивания молекул ксилола внутрь агрегатов. При концентрациях выше 0,8 моль/л, вследствие сильного роста вязкости системы, скорость диффузии молекул ксилола быстро падает и скорость солюбилизации уменьшается.

Рис. 3. Схема установки для измерения скорости солюбилизации: 1 — магнитная мешалка, 2 — реактор, 3 — термостатическая рубашка, 4 — градуированные капилляры, 5 — резервуар, 6 — термометр, 7 — водяной холодильник, 8 — краны.

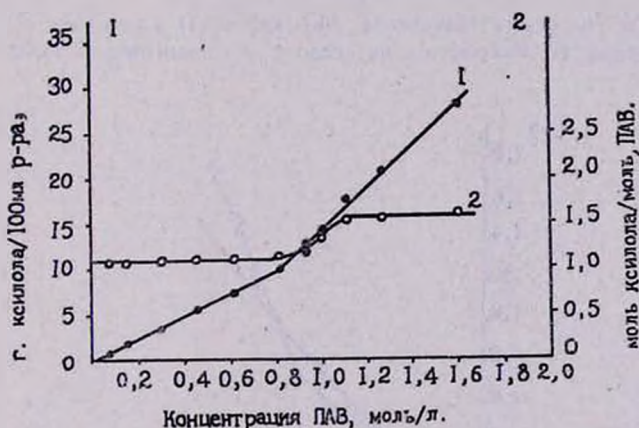
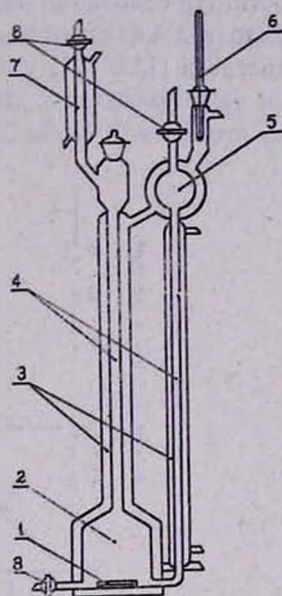


Рис. 2. Кривые изменения абсолютной (1) и удельной (2) величин солюбилизации ксилола с концентрацией ПАВ.

Для проверки сделанных предположений изучена зависимость логарифма вязкости системы до и после солюбилизации от концентрации ПАВ. (рис. 4). Как видно из кривой 1 (рис. 4), логарифм вязкости системы имеет перегиб при концентрации ПАВ 0,9 моль/л. Аномальное поведение логарифма вязкости при концентрациях выше 0,9 моль/л яв-

ляется следствием образования асимметричных стержнеобразных мицелл [4,5]. Из кривой 2 рис. 4 видно некоторое увеличение логарифма вязкости системы при наличии ксилола при концентрации ПАВ ниже 0,9 моль/л, что, вероятно, обусловлено укрупнением мицелл [6]. При высоких концентрациях ПАВ наблюдается уменьшение логарифма вязкости. На основании полученных данных и при учете того, что молекулы ксилола локализуются как в гидрофобной, так и в гидрофильной зонах агрегатов ПАВ [7], можно полагать, что наличие ксилола в гидрофильной зоне приводит к некоторому уменьшению количества связанной воды, что, в свою очередь, тормозит появление мезофаз.

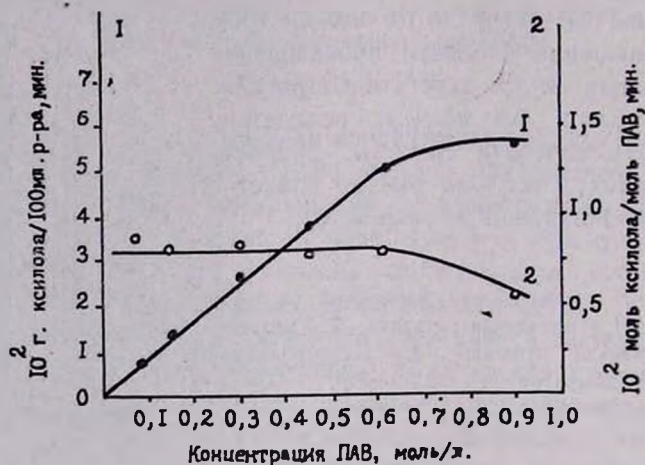


Рис. 3. Кривые изменения абсолютной (1) и удельной (2) скоростей солюбилизации ксилола с концентрацией ПАВ.

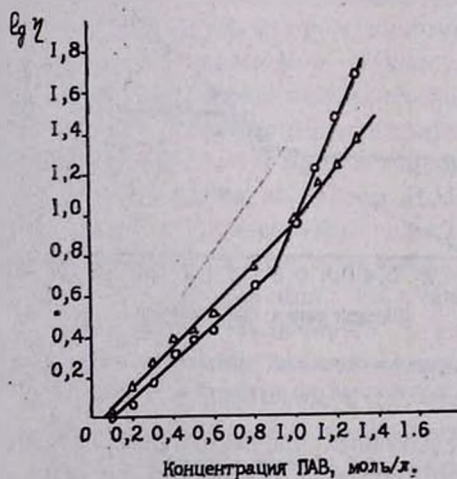


Рис. 4. Кривые изменения логарифма вязкости системы до (○) и после (Δ) солюбилизации ксилола с концентрацией ПАВ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, F. Hussou, *Acta Cryst.* **13**, 660 (1960).
2. S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Stalt, *J. Colloid Sci.* **13**, 203 (1958).
3. J. C. Eriksson, G. Grillberg, *Surface chem.* **148**, 1965.
4. А. В. Чинникова, З. Н. Маркина, Г. А. Корнеева, *Коллоид. ж.*, **34**, № 2, 1972.
5. Per Ekwall, Leo Mondell, Krister Fontell, *Molecular crystals and Liquid Crystals*, **8**, 157, 1969.
6. А. В. Чинникова, З. Н. Маркина, П. А. Ребиндер, *Коллоид. ж.*, **34**, 288, 1970.
7. Д. А. Варданян, А. А. Шагинян, Л. Г. Мелконян, *Арм. хим. ж.*, **37**, 901, 1974.