

мых добавок использованы HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH₄Cl, NaBr, KBr, NaNO₃, KNO₃, NaOH, мочевины марки «х.ч.», в качестве солюбилизата — *o*-ксилол (n_D^{20} 1,5054), *m*-ксилол (n_D^{20} 1,4972), *p*-ксилол (n_D^{20} 1,4958), бензол (n_D^{20} 1,5010), толуол (n_D^{20} 1,4969), гептан (n_D^{20} 1,3876), а также метилметакрилат (заводской продукт), промытый 5% раствором NaOH и водой до обесцвечивания, высушенный на безводном хлориде кальция и перегнанный в вакууме при 36° (n_D^{20} 1,4162, $\rho_4^{20} = 0,945$ г/см³). Величины солюбилизации определены по методике [10]. Вязкость растворов измерялась вискозиметром Убеллоде со временем истечения растворителя (бидистиллированная вода) 245,5 сек.

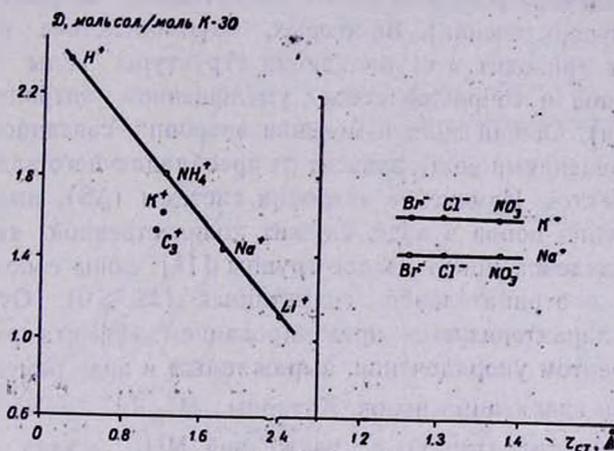


Рис. 1. Зависимость степени солюбилизации изомеров ксилола от величин гидратных радиусов катиона и аниона электролитов: HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH₄Cl, KBr, KNH₃, NaNO₃, NaBr. Концентрация электролита — 0,16 моль/л, $t=22^\circ\text{C}$.

С целью выяснения влияния рода катиона (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺) и аниона (Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻) электролита на солюбилизацию нами исследовано влияние HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NH₄Cl и KBr, KNO₃, NaBr, NaNO₃ на величину солюбилизации ксилола в 5 вес. % водно-мицеллярном растворе К-30. Концентрация электролита поддерживалась равной 0,16 моль/л. В качестве параметра, характеризующего ион в воде, принят его гидратный радиус по Стоксу. На рис. 1 приведена зависимость степени солюбилизации изомеров ксилола (моль сол./моль К-30) от величин гидратного радиуса катиона и аниона. Как видим, увеличение гидратного радиуса катиона приводит к прямо пропорциональному уменьшению степени солюбилизации ксилола (степени солюбилизации *o*-, *m*- и *p*-ксилолов идентичны), в то время как род аниона практически не влияет на степень солюбилизации. Уменьшение степени солюбилизации с увеличением радиуса гидратированного катиона обусловлено затруднением приближения иона к заряженной поверхности мицеллы [1]. Однако из полученной закономерности K⁺ и Cs⁺ выпадают в сторону малых степеней со-

любиллизации. Для выяснения причины этого отклонения необходимо учитывать двоякую роль ионов в водно-мицеллярном растворе.

Влияние ионов на структуру мицелл и через нее на сольubilлизацию должно быть связано с их способностью непосредственно взаимодействовать с заряженной поверхностью мицелл и изменять структуру воды.

Изменение термодинамических свойств воды при введении в нее ионов связано с двумя вкладками их в изменение структуры воды. Во-первых, взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул, характерной для чистой воды. Этот эффект сопровождается увеличением энтропии раствора (эффект разупорядочения). Во-вторых, взаимодействие иона с молекулами воды приводит к стабилизации структуры воды в гидратной оболочке ионов и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Общий знак изменения энтропии, связанного со структурными изменениями воды, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Изменение энтропии системы (ΔS), имеющее место при растворении ионов в воде, служит количественной характеристикой для разделения ионов на две группы [11]: ионы с положительной ($\Delta S < 0$) и с отрицательной гидратацией ($\Delta S > 0$). Отрицательная гидратация характеризуется превалированием эффекта разупорядочения над эффектом упорядочения, выражаемым в виде изменения энтропии воды при гидратации ионов. Катионы H^+ , Li^+ и Na^+ , имеющие положительную гидратацию, а также ион NH_4^+ , малая отрицательная гидратация которого может компенсироваться образованием водородных связей с кислородом группы $-SO_3$ молекул К-30, действуют на структуру мицелл и, следовательно, на их сольubilлизующую способность через непосредственное взаимодействие с их заряженной поверхностью. Катионы же K^+ , Cs^+ , имеющие отрицательную гидратацию и по ее величине располагающиеся в ряду $K^+ < Cs^+$, должны вызывать изменение структуры мицелл как через кулоновское взаимодействие, так и разрыхление структуры воды на поверхности мицелл. И действительно, как видно из рис. 1, величина степени сольubilлизации ксилола выпадает из общей закономерности в сторону уменьшения в ряду $K^+ < Cs^+$.

На рис. 2 приведены кривые изменения характеристической вязкости системы, являющейся параметром, определяющим структуру мицелл, в зависимости от концентрации и типа электролита. Из величин $[\eta]$, согласно [9], вычтен эффект электровязкости. Расположение K^+ , по влиянию на $[\eta]$, в лиотропном ряду моновалентных катионов и выпадание Cs^+ из этого ряда дают основание полагать, что по влиянию на структуру мицелл эффект разрыхления воды в случае Cs^+ более значителен, чем в случае K^+ .

Для выяснения влияния разрыхления структуры воды на изменение степени солюбилизации в отсутствие кулоновского взаимодействия нами исследовано влияние концентрации мочевины на степень солюбилизации толуола, гептана, метилметакрилата и изомеров ксилола. Как видно из рис. 3, увеличение концентрации мочевины приводит к уменьшению степени солюбилизации толуола, гептана и ксилола, а на степень солюбилизации метилметакрилата почти не влияет, что, очевидно, обусловлено способностью молекул мочевины расшатывать структуру воды [12] на поверхности мицелл. На полученных результатах, несомненно, может сказываться также опосредованная мочевиной самой, хотя и в малых количествах, солюбилизирующая способность мицелл.

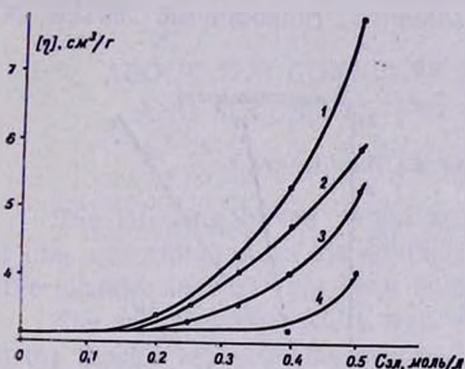


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости водно-мицеллярного раствора от концентрации: 1—KCl, 2—CsCl, 3—NaCl, 4—LiCl. $t=22^\circ$.

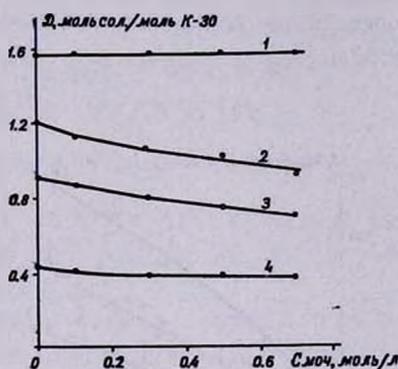


Рис. 3. Зависимость степени солюбилизации метилметакрилата (1), толуола (2), изомеров ксилола (3) и гептана (4) от концентрации мочевины. $t=22^\circ$.

В работах [3—6] увеличение солюбилизации в присутствии электролита связывается с увеличением числа агрегации мицелл, что не имеет конкретного физического смысла. Как нами было установлено [9], под влиянием электролита в мицеллах происходят сложные структурные изменения, сопровождающиеся увеличением внутримицеллярной компактности, уменьшением степени гидратации и асимметризацией мицелл. Все это приводит к увеличению гидрофобности мицелл. Мерой гидрофобности является отношение гидрофобного объема (V —объем мицеллы без гидратной оболочки) к величине площади поверхности мицеллы (S), т. е. удельный гидрофобный объем мицеллы (V/S). Гидрофобизация мицеллы в первую очередь должна привести к увеличению V/S . На рис. 4 приведена зависимость V/S от концентрации NaCl для мицелл К-30, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. V и S вычислены с использованием значений величин малой и большой полуосей мицелл, имеющих форму эллипсоидов вращения [9]. Как вид-

но из рис. 4, увеличение концентрации электролита приводит к росту V/S . Для определения влияния гидрофобности мицелл на степень солюбилизации нами исследовано влияние концентрации NaCl на степень солюбилизации бензола и изомеров ксилола (рис. 4). На основании данных рис. 4 получена зависимость степени солюбилизации бензола и ксилола от удельного гидрофобного объема мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. Как видно из рис. 5, степень солюбилизации независимо от формы мицелл растет прямо пропорционально увеличению V/S . Эти данные дают основание полагать, что удельный гидрофобный объем мицеллы является удобным параметром для определения ее солюбилизующей способности. Полученное увеличение степени солюбилизации бензола с ростом V/S говорит в пользу механизма, предполагающего, что зоной преимущественной локализации бензола является гидрофобный объем мицеллы [13].

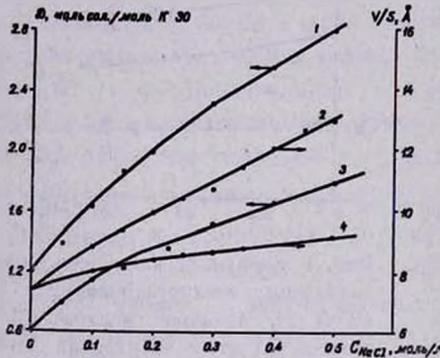


Рис. 4. Зависимость степени солюбилизации бензола (1), изомеров ксилола (3), а также V/S мицелл, формы вытянутого (4) и сплюснутого (2) эллипсоидов вращения от концентрации NaCl . $t = 22^\circ$.

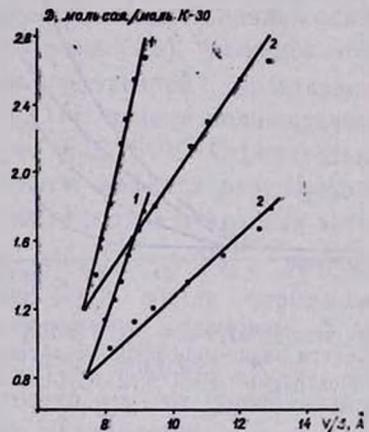


Рис. 5. Зависимость солюбилизации бензола (\circ) и изомеров ксилола (\bullet) от V/S для мицелл формы вытянутого (1) и сплюснутого (2) эллипсоидов вращения.

Исходя из вышесказанных соображений, механизм действия мочевины на солюбилизующую способность мицелл можно представить следующим образом. Расшатывание структуры воды на поверхности мицеллы мочевиной [12], вследствие увеличения ККМ [14], приводит к уменьшению размеров и, следовательно, удельного гидрофобного объема мицелл, тем самым вызывая уменьшение степени солюбилизации неполярных веществ (рис. 3). Однако в случае веществ, способных в ощутимых количествах локализоваться на поверхности мицелл, уменьшение степени солюбилизации, вызванное уменьшением V/S , может компенсироваться увеличением количества солюбилизирующего вещества на поверхности мицелл за счет роста их суммарной поверхности, что и наблюдается в случае метилметакрилата (рис. 3).

ՄԻՑԵԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ՆՐԱ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻՄԵՆՏԱՆ
ԸՆԴՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋԵՎ ԵՂԱԾ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ և Հ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Հետազոտված է էլեկտրոլիտի կատիոնի և անիոնի, ինչպես նաև մի-
զանյութի կոնցենտրացիայի ազդեցությունն անիոնային երկսեր նյութի
($C_{15}H_{31}SO_3Na$) միցելներում մի շարք նյութերի սոլյուբիլացման վրա:

Ցույց է տրված, որ սոլյուբիլացման աստիճանը կատիոնի ստորսյան շա-
ռավիղի մեծացումից փոքրանում է ուղղազծային օրենքով:

Սոլյուբիլման աստիճանի ուղղազծային աճը կախված միցելի տեսա-
կալար հիդրոֆոր ծավալի աճից թոյլ է տալիս ենթադրելու, որ վերջինս կա-
րող է հանդիսանալ միցելի սոլյուբիլող ընդունակությունը բնորոշող հարմար
պարամետր:

ABOUT THE CONNECTION BETWEEN STRUCTURE
AND SOLUBILIZATION ABILITY OF MICELLES

A. A. SHAHINIAN and H. M. AYVAZIAN

The influence of the cation and the anion of electrolytes and that
of area concentration on the solubilization ability of the the anionic am-
phiphilic micelles in water has been investigated.

The solubilization ability was shown to decrease with an increase
in the Stock's radius of the cation. As the linear increase in the solubil-
ization degree depends on the micelle specific hydrophobic volume
change the latter may become a suitable parameter characterizing the
micelle solubilization ability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Mukerjee, K. J. Mysels, P. Karayan, J. Phys. Chem., 71, 4166 (1967).
2. E. W. Anacker, R. D. Geer, J. Colloid Interface Sci., 35, 411 (1971).
3. К. Шинода, Т. Накагаотва, Б. Тамамуси, Т. Иссекура, Коллоидные поверхностноак-
тивные вещества, Изд. «Мир», М., 1966.
4. П. А. Демченко, Исследования в области коллоидной химии поверхностноактив-
ных веществ, Киев, 1964; П. А. Демченко, В. А. Ярошенко, Колл. ж., 35,
751 (1973).
5. В. А. Волков, С. Л. Талмуд, Колл. ж., 28, 343 (1966).
6. H. Kleven's, Chem-Rev., 41, 1 (1950).
7. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Д. А. Варданян, Колл. ж., 38, 209 (1976).
8. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Д. А. Варданян, Колл. ж., 38, № 5 (1976).
9. Ю. Е. Налбандян, А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ш. А. Маркарян, Л. Г. Мелконян,
Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума, Пущино, 1976, стр. 27.
10. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
11. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, Изд. «Химия»,
Л., 1973.
12. M. Abu-Hamdy, J. Phys. Chem., 69, 2720 (1965).
13. J. C. Eriksson, Acta Chem. Scand., 17, 1478 (1963).
14. M. J. Schick, J. Phys. Chem., 68, 3785 (1969).