

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182,541..182.4/6

ВЛИЯНИЕ *n*-ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА, ВВЕДЕННОГО В СОСТАВ
 МИЦЕЛЛ, НА ИХ КОМПАКТНОСТЬ И ФОРМУ

А. А. ШАГИНЯН, Ю. Е. НАЛБАНДЯН, О. М. АЙВАЗЯН,

Л. Г. МЕЛКОНЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 6 I 1976

Изучено влияние концентрации *n*-додецилмеркаптана на плотность, характеристическую вязкость и химические сдвиги протонов воды в ПМР спектрах водно-мицеллярных растворов пентадецилсульфоната натрия. Показано, что введение *n*-додецилмеркаптана в состав мицелл приводит к их компактизации и асимметризации.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что водорастворимые добавки (электролиты) приводят к увеличению компактности мицелл и их асимметризации как за счет изменения структуры водной фазы, так и непосредственного взаимодействия с мицеллами. В связи с этим представляется определенным интересом изучение изменения структуры мицелл при непосредственном воздействии на них. Для достижения этой цели часть молекул дифиля была заменена молекулами более гидрофобного вещества (*n*-додецилмеркаптана). Было исследовано влияние меркаптана, введенного в состав мицелл, на их компактность, форму и число агрегации.

Для определения плотности мицелл без гидратной оболочки (ρ_2) использованы формулы из [1]

$$\rho = \rho_1^0 + C(1 - \rho_1^0 \bar{v}) \quad (1a)$$

$$\rho_2 = \frac{\rho_1^0}{\rho_1^0 \bar{v} + \delta(1 - \rho_1^0 / \rho_2)} \quad (1b)$$

где ρ , ρ_1^0 , ρ_2 — соответственно плотности водно-мицеллярного раствора, воды при ККМ и связанной с мицеллой воды; \bar{v} — удельный парциальный объем гидратированной мицеллы, C — суммарная концен-

трация дифиля и меркаптана, $г/см^3$; δ — степень гидратации мицелл, $г H_2O/г$ диф., $\rho_1 = 1,1003 г/см^3$ [1].

Для определения формы мицелл была использована формула Эйнштейна-Симха для характеристической вязкости дисперсных систем

$$\frac{[\eta]}{\nu} = \bar{v} + \frac{\delta}{\rho_1^{\delta}} \quad (2)$$

Экспериментальная часть и обсуждение

В качестве дифильного вещества использован алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ промышленной марки Е-30 с содержанием 3% хлористого натрия, в качестве гидрофобного вещества — *n*-додецилмеркаптан (RSH), полученный перегонкой технического продукта при 122—124° и 5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4587, d_4^{20} 0,8462. *n*-Додецилмеркаптан вводился в состав мицелл путем подачи его в 60% водный раствор Е-30 и дальнейшим разбавлением смеси до необходимой по Е-30 концентрации. Количество вошедшего в состав мицелл RSH определялось амперометрически, рефрактометрически и денситометрически после центрифугирования полученных мицеллярных растворов при 8000 об/мин в течение 0,5 час.

Вязкость растворов измерялась вискозиметром Убеллоде со временем истечения растворителя (бидистиллированная вода) 186,2 сек. Измерения проводились при $20 \pm 0,1^\circ$. Степень гидратации мицелл определялась на спектрометре ЯМР высокого разрешения Hitachi-Perkin Elmer с рабочей частотой 60 Мгц для протонов при $34 \pm 0,2^\circ$ [1].

Для определения значений $\rho_1^{\delta} \bar{v}$ при разных соотношениях [RSH]/[Е-30] + [RSH] (C_{RSH}) получены кривые изменения плотности водного раствора от суммарной концентрации [Е-30] + [RSH] (рис. 1).

Как видно из рисунка, эта зависимость описывается семейством прямых линий, пересекающихся в одной точке на оси ординат, соответствующей ρ_1^{δ} . На основании уравнения (1а) по наклону прямых линий для разных значений C_{RSH} определены \bar{v} , приведенные в таблице. Как видно из этих данных, замена молекул Е-30 молекулами RSH приводит к росту парциального удельного объема мицеллы.

Кривая изменения степени гидратации δ ($г H_2O/г$ (Е-30 + RSH) в зависимости от C_{RSH} , полученная по методике [1] с поправкой на величину гидратации NaCl (5 и 1 мол. H_2O соответственно для ионов Na^+ и Cl^- [2]) приведена на рис. 2, из которого видно, что замена части молекул Е-30 молекулами RSH приводит к уменьшению δ , что обусловлено малой гидратирующей способностью группы SH по сравнению с SO_3^- или SO_3Na . Подставлением значений ρ_1^{δ} , \bar{v} , δ и ρ_1 в формулу (1b) получена кривая изменения плотности мицеллы без гидратной оболочки от C_{RSH} (рис. 2). Замена части молекул Е-30 моле-

кулами RSH приводит к уменьшению плотности мицеллы без гидратной оболочки.

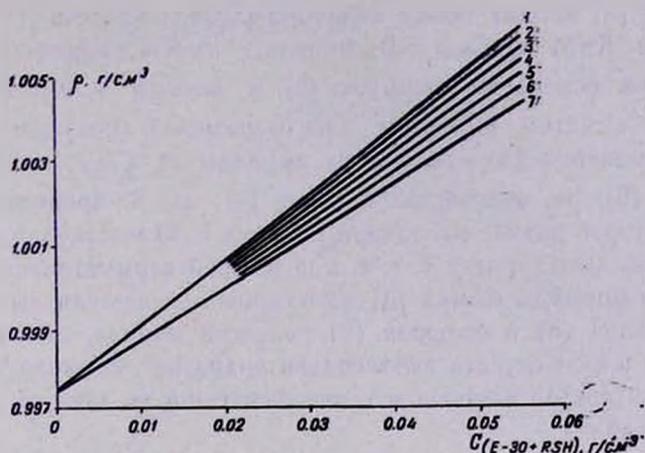


Рис. 1. Кривые изменения плотности водно-мицеллярных растворов от суммарной концентрации E-30 и RSH при C_{RSH} (вес. %), равной 1 — 0, 2 — 2,2, 3 — 4,4, 5 — 8,7, 6 — 10,8, 7 — 13,0.

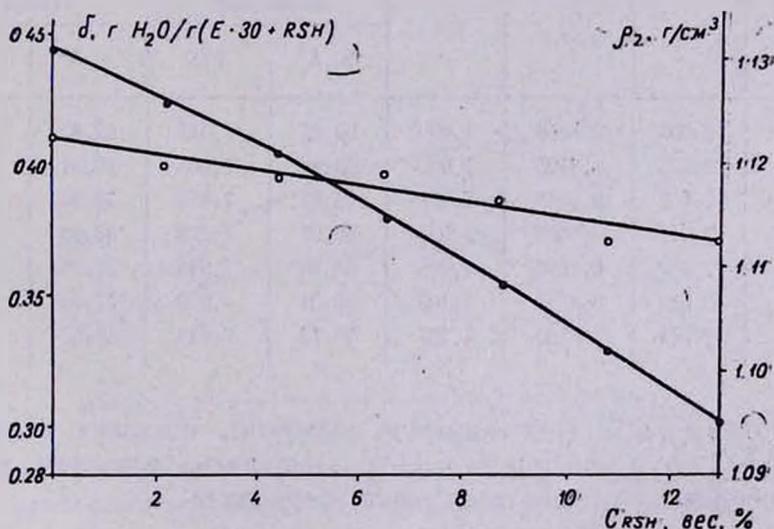


Рис. 2. Влияние концентрации *n*-додецилмеркаптана на степень гидратации (o) и плотность мицелл без гидратированной воды (●).

Для выяснения характера изменения компактности мицеллы, помимо ρ_2 , необходимо знать изменение величины поверхности мицеллы, проходящейся на одну молекулу в смеси E-30+RSH (s), для чего необходимо было знать закономерность изменения формы мицеллы от C_{RSH} .

Для исследования влияния концентрации RSH на форму мицеллы изучена закономерность изменения $\eta_{уд}/C_{(E-30+RSH)}$ от $C_{(E-30+RSH)}$ (рис. 3).

Как видим, состав мицеллы не влияет на величину приведенной ($\eta_{уд}/C$) и характеристической ($[\eta]$) вязкостей системы. Как известно, в величину $[\eta]$ входит также величина электровязкости [1]. Учитывая то, что при ККМ и $C_{RSH} = 0$ мицеллы имеют сферическую форму ($\nu = 2,5$), на основании формулы (2) и данных \bar{v} , \bar{v} и ρ_1^0 для величины $[\eta]$ с вычетом величины электровязкости получим $3,18 \text{ см}^3/\text{г}$. Данные изменения фактора формы мицеллы от C_{RSH} , полученные из уравнения (2) на основании величин $[\eta]$, \bar{v} , \bar{v} , приведены в таблице, из которой видно, что замена молекул Е-30 молекулами RSH приводит к небольшому росту ν , т. е. к некоторой асимметризации мицелл. С помощью формулы Симха [3] по полученным данным вычислены отношения малой (b) и большой (a) полуосей мицелл, имеющих форму вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. Оказалось, что в полученном интервале изменения ν отношение a/b не зависит от типа эллипсоида (табл.).

Таблица

Влияние концентрации меркаптана на структурные параметры мицелл

C_{RSH} , вес. %	n	\bar{v} , $\text{см}^3/\text{г}$	a/b	Вытянутый эллипсоид		Сплюснутый эллипсоид	
				s , Å^2	V/S	s , Å^2	V/S
0,0	2,500	0,8459	1,000	62,82	7,337	62,82	7,337
2,2	2,505	0,8505	1,052	59,69	7,663	60,31	7,585
4,4	2,509	0,8546	1,077	58,04	7,819	58,93	7,700
6,5	2,511	0,8603	1,093	56,97	7,199	58,06	7,770
8,7	2,512	0,8659	1,097	56,44	7,946	57,58	7,788
10,8	2,514	0,8722	1,105	56,51	7,898	57,03	7,826
13,0	2,514	0,8790	1,107	56,12	7,914	56,67	7,877

Объем мицелл (без гидратной оболочки), имеющих форму вытянутого (V_a) и сплюснутого (V_c) эллипсоидов вращения, и число их агрегации (n) можно представить формулами

$$V_a = \frac{4}{3} \pi ab^2, \quad V_c = \frac{4}{3} \pi ba^2 \quad (3a)$$

$$n = \frac{N_A}{M_0} V \rho_2 \quad (3b)$$

где N_A — число Авогадро, M_0 — среднее значение мол. веса молекул, составляющих мицеллу, зависящее от C_{RSH} . Используя значения $b = 22,01 \text{ Å}$ [1], a и M_0 — вычисленные для каждого конкретного значения C_{RSH} , а также мол. веса $C_{15}H_{21}SO_2Na$ (314) и додецилмер-

каптана (214), на основании формул (3а) и (3б) установлена закономерность изменения числа агрегации мицелл от C_{RSH} (рис. 4).

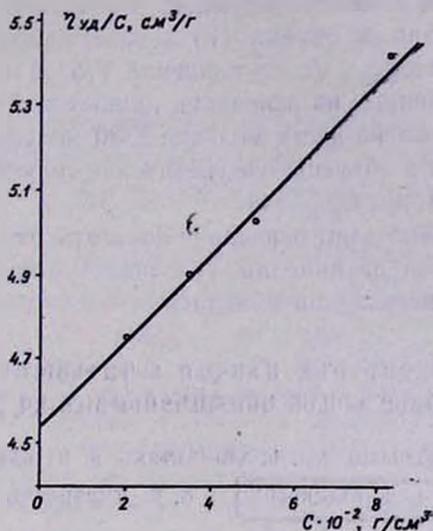


Рис. 3. Кривая изменения приведенной вязкости системы от суммарной концентрации E-30 и RSH для всех значений C_{RSH} .

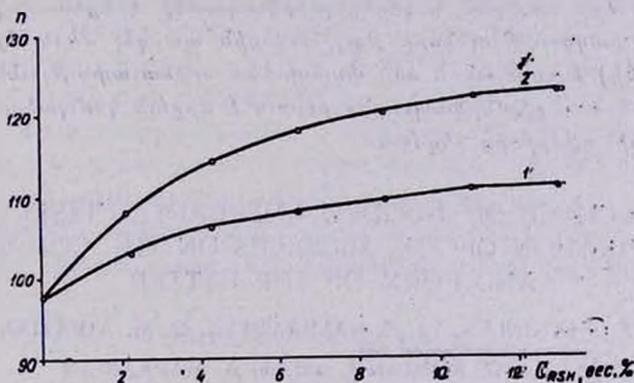


Рис. 4. Кривая изменения числа агрегации мицелл от C_{RSH} : 1 — вытянутый эллипсоид вращения, 2 — сплюснутый эллипсоид вращения.

Так как, помимо ρ_2 , мерой компактности расположения молекул в мицелле является величина поверхности мицеллы, приходящаяся в среднем на одну молекулу в смеси E-30+RSH(s), то, используя формулу, связывающую площадь поверхности мицеллы формы вытянутого или сплюснутого эллипсоида вращения с a и b (формула (7) [1]), а также величины n , получим изменение s с C_{RSH} . Как видно из таблицы, s уменьшается с ростом C_{RSH} . Следовательно, замена молекул E-30 молекулами RSH вызывает компактизацию мицеллы, несмотря на то, что плотность мицеллы без гидратной оболочки падает. Уменьшение ρ_2 , оче-

видно, обусловлено заменой более тяжелых молекул E-30 менее тяжелыми молекулами RSH.

Поскольку мерой солюбилизирующей способности мицеллы является величина отношения ее объема (V) к поверхности (S), необходимо исследовать влияние C_{RSH} на соотношение V/S . В таблице приведены величины V/S , полученные на основании данных a , b и формул (7) [1] и (3а). Как видим, замена части молекул E-30 молекулами RSH приводит к росту V/S , чем и объясняется увеличение солюбилизирующей способности мицелл с ростом C_{RSH} [4].

Полученные данные дают основание полагать, что увеличение C_{RSH} приводит к компактизации мицеллы, увеличению степени ее агрегации и V/S , а также асимметризации мицелл.

ՄԻՑԵԼԼՆԵՐԻ ԿԱԶՄԻ ՄԵՋ ՄՏՑՎԱՍ Ե-ԴՈԴԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԱԿՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՁԵՎԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ, ՅԱ. Ե. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Օ. Մ. ԱԻՎԱԶՅԱՆ,

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի շրամիցելային լուծույթների խտութիւնը, բնութագրական մածուցիկութիւնը և պրոտոնային մագնիսական ռեզոնանսային սպեկտրների քիմիական շեղման շափման հիման վրա, միցելի կառուցվածքի մեջ մտցված n -դոդեցիլմերկապտանի կոնցենտրացիայի ազդեցութիւնը հետազոտութիւնները թույլ տվեցին պարզել միցելների (առանց շրային շափկի) խտութիւնը և ձևի փոփոխման օրինաչափութիւնները: Յույց է տրված, որ n -դոդեցիլմերկապտանը բերում է միցելի կոմպակտութիւնը մեծացման և ձևի սֆերիկից շեղման:

THE INFLUENCE OF n -DODECYLMERCAPTAN INSERTED IN
THE COMPOSITION OF THE MICELLES ON THE COMPACTNESS
AND FORM OF THE LATTER

A. A. SHAHINIAN, Yu. E. NALBANDIAN, O. M. AIVAZIAN,

L. G. MELKONIAN and Sh. A. MARKARIAN

It was established that an increase in the compactness, as well as asymmetrization of sodium pentadecylsulfonate micelles takes place under the influence of n -dodecylmercaptan.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Е. Налбандян, А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ш. А. Маркарян, Л. Г. Мелконян, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул, Пущино, 1976, стр. 27.
2. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devathan, K. Müller, Proc. Roy Soc. (London), A274, 55 (1963).
3. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25 (1940); J. W. Mehl, J. L. Oucley, R. Simha, Science, 92, 132 (1940).
4. Л. Г. Мелконян, Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанесян, Арм хім. ж., 29, 12 (1976).