

ВЛИЯНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СУЛЬФАТА И ПЕРСУЛЬФАТА
 КАЛИЯ НА СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ НПАВ ОС¹-20 И ОС-55

Г. П. ПИРУМЯН, Л. Х. СИМОНЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН и Н. М. БЕИЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19. V 1977

Методом светорассеяния изучено влияние H_2SO_4 , K_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ на степень агрегации НПАВ ОС¹-20 и ОС-55. Исследование разбавленных водных (~1%) и водно-солевых растворов НПАВ показало, что агрегаты (мицеллы) имеют форму, близкую к сферической, и что степень агрегации молекулы НПАВ существенно зависит от свойств окружающей среды (растворителя). Уменьшение степени агрегации молекул НПАВ с увеличением концентрации добавок не зависит от длины оксиэтиленовой цепочки и природы применяемых добавок.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 6.

В последнее время внимание исследователей привлекают вопросы, связанные с механизмами реакций в присутствии поверхностно-активных веществ. Быстрое расширение производства и применение неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) связано не только со снижением их стоимости, но и главным образом с теми преимуществами, которые имеются у этой группы ПАВ, позволяющими широко использовать неионогенные ПАВ во многих областях химической науки и технологии. Они состоят в том, что их свойства можно последовательно изменять в широком диапазоне, легко регулируя длину полиоксиэтиленовой цепи и используя в смесях с другими веществами, т. к. они химически инертны и устойчивы к изменению рН.

Проведенные ранее работы [1—5] по изучению влияния НПАВ ОС¹-20 и ОС-55 на термический распад персульфата калия показали, что его распад в присутствии этих эмульгаторов намного увеличивается. Для выяснения причины влияния НПАВ была поставлена задача определения мицеллярных весов (числа агрегации) этих эмульгаторов и влияния на них персульфата калия. Вместе с тем для определения влияния SO_4^{2-} и HSO_4^- , образующихся при термическом распаде $S_2O_8^{2-}$, нами изучалось также влияние K_2SO_4 и H_2SO_4 на степень агрегации НПАВ. Для решения поставленной задачи применен метод светорассеяния. Опыты велись на приборе фирмы «SOFICA».

Для исследований использовались технические образцы НПАВ марок ОС¹-20 [$C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{20}N$] и ОС-55 [$C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_{55}N$].

Перед измерением светорассеяния разбавленные растворы НПАВ обеспыливались фильтрами Шотта № 4. Инкременты показателей пре-

ломления водных растворов НП АВ определялись дифференциальным рефрактометром ИРФ-23. $\frac{dn}{dc}$ оказались зависящими от добавления кислоты и соли в пределах 0,145—0,160.

Измерения интенсивности светорассеяния проводились на фотогонподиффузомере фирмы «SOFICA» при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны в вакууме $\lambda_0=546$ н.м.

Измерялась также анизотропность мицелл НП АВ (факторы деполаризации) при горизонтально и вертикально поляризованном свете с той же длиной волны. Нами исследованы разбавленные ($\sim 1\%$) водные и водно-солевые растворы указанных НП АВ.

В качестве добавок изучались H_2SO_4 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$, т. к. в вышеуказанных работах показано, что существует мицеллярное влияние ОС¹-20 и ОС-55 на термический распад $K_2S_2O_8$.

В соответствии с теорией светорассеяния в разбавленных коллоидных растворах [6] для рассеивающих частиц с размерами меньшими, чем $1/20$ длины волны света, выполняется соотношение

$$\frac{H_c}{R_{90a}} = \frac{1}{M} + 2A_2C, \quad H_c = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N\lambda_0^4} \quad (1)$$

где R_{90a} — интенсивность неполяризованного света под углом 90° ; n_0 — показатель преломления растворителя; C — концентрация, г/мл; N — число Авогадро; λ_0 — длина волны падающего света в вакууме; M — средневесовой молекулярный вес коллоидных частиц; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Степень агрегации определяли по формуле

$$\alpha = \frac{M_a}{M_s} \quad (1)$$

где M_a — мицеллярный вес агрегата (мицеллы) [по формуле (1)]; M_s — молекулярный вес детергента (НП АВ).

Результаты определения мицеллярных весов ОС¹-20 и ОС-55 в воде и водно-солевых растворах H_2SO_4 , K_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Молекулярные характеристики растворов ОС¹-20 при различных добавках

Конц. добавки, моль/л	K_2SO_4			$K_2S_2O_8$			H_2SO_4		
	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$
0	9,60	85,50	0,95	9,60	85,5	0,95	9,60	85,50	0,95
0,010	8,45	75,30	1,00	8,55	76,2	1,20	6,70	59,70	1,25
0,025	7,80	69,50	1,00	7,70	68,6	1,75	—	—	—
0,035	6,75	60,16	1,30	7,25	64,6	1,90	—	—	—
0,050	6,25	55,70	1,50	6,70	59,7	2,00	5,65	50,35	1,50
0,100	—	—	—	—	—	—	5,40	48,12	1,75

Таблица 2

Молекулярные характеристики растворов НП АВ ОС-55 при различных добавках

Конц. добавки, моль/л	K_2SO_4			$K_2S_2O_8$			H_2SO_4		
	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	a	$A_2 \cdot 10^4$
0	16,1	54,47	1,50	16,1	54,47	1,50	16,1	54,47	1,50
0,010	13,7	51,46	1,45	14,1	52,97	1,50	12,0	45,00	1,62
0,025	11,7	43,95	1,55	12,0	45,00	1,60	10,8	40,00	1,65
0,035	10,8	40,57	1,70	11,2	42,00	1,80	—	—	—
0,050	10,0	37,56	1,72	10,5	39,40	1,85	9,5	35,00	1,90
0,100	—	—	—	—	—	—	8,5	31,00	1,95

Характер зависимости мицеллярных весов от концентрации солей приведен на рис. 1, 2.

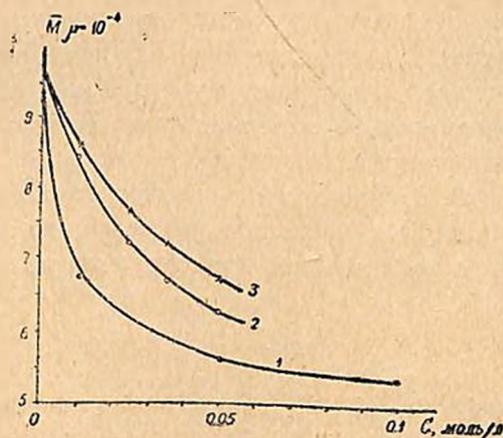


Рис. 1. Зависимость мицеллярных весов НП АВ ОС-20 от концентрации добавок H_2SO_4 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$. 1 — H_2SO_4 , 2 — K_2SO_4 , 3 — $K_2S_2O_8$.

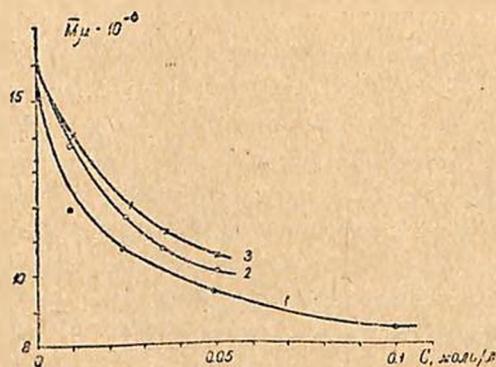


Рис. 2. Зависимость мицеллярных весов НП АВ ОС-55 от концентрации добавок H_2SO_4 , K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$. 1 — H_2SO_4 , 2 — K_2SO_4 , 3 — $K_2S_2O_8$.

Обсуждение результатов

Измерение факторов деполяризации Δ_h , Δ_v , $\Delta_u = \frac{1 + \Delta_h}{1 + \Delta_v^{-1}}$ показало, что агрегаты НПАВ имеют почти сферическую форму. Последнее хорошо согласуется с литературными данными.

Характеристическая асимметрия светорассеяния оказалась близкой к единице ($Z = 1,01 \div 1,02$), что не позволило определить размеры агрегата. Можно утверждать, что размеры мицелл представляют собой величину меньше, чем $\lambda/20$.

Анализ данных по характеристической асимметрии и факторам деполяризации разбавленных растворов НПАВ указывает на то, что агрегаты имеют форму, близкую к сферической, и одновременно являются компактными частицами, размеры которых, как было указано, меньше 20 нм.

Как видно из данных табл. 1 и 2, степень агрегации молекул НПАВ существенно зависит от свойств окружающей среды (растворителя). Систематическое уменьшение степени агрегации молекул НПАВ, очевидно, не зависит от оксиэтиленовой цепочки. Можно предположить, что в данном случае заметное влияние на степень агрегации НПАВ имеют концентрации анионов SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, а также различие их полярностей. Монотонный рост второго вириального коэффициента (A_2) (табл. 1 и 2) качественно указывает на улучшение «растворимости» мицелл с увеличением концентрации соли.

**ԾՄՄԱԹԹՎԻ, ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ
ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՍՑ-20 ԵՎ ՕՍՑ-55 ՈՉ ԻՈՆՈԳԵՆ ՄԱՆ-ԵՐԻ
ԱԳՐԵԳԱՑՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ**

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ն. Մ. ՐԵՅԼԵՐՅԱՆ

Լուսացրման մեթոդով ուսումնասիրված է H_2SO_4 -ի, K_2SO_4 -ի և $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ի ազդեցությունը ՕՍՑ-20 և ՕՍՑ-55 ոչ իոնոգեն ՄԱՆ-երի ագրեգացման աստիճանի վրա: Ոչ իոնոգեն ՄԱՆ-երի նոսր ($\sim 1\%$) շրային և աղա-շրային լուծույթների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ագրեգատները (միցելները) ունեն զնդայինին մոտ ձև և որ ոչ իոնոգեն ՄԱՆ-երի ագրեգացման աստիճանը էապես կախված է շրջապատող միջավայրի (լուծիչի) հատկություններից: Ոչ իոնոգեն ՄԱՆ-երի ագրեգացման աստիճանի փոքրացումը, հավելույթների կոնցենտրացիաների մեծացման հետ կախված չէ օքսիէթիլենային շղթայի երկարությունից և օդտազործված հավելույթների բնույթից:

THE INFLUENCE OF SULPHURIC ACID, POTASSIUM SULPHATE
AND PERSULPHATE ON THE AGREGATION DEGREE OF
NON-IONIC OC TYPE DETERGENTSG. P. PIROUMIAN, L. Kh. SIMONIAN, M. G. GEVORKIAN
and N. M. BEYLERIAN

By light scattering method the agregation degree of non-ionic OC type detergents has been investigated in dilute aqueous solutions in the presence of sulphuric acid, potassium sulphate and persulphate. It is shown that the mycelles have approximatly spheric shape which essentialy depends on medium properties. The agregation degree practically does not depend on the lenght of the allphatic hydrocarbon chair and on the investigated electrolytes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1974.
2. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 1975.
3. А. Л. Самвелян, Л. Г. Мелконян, Г. П. Пирумян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1975.
4. Г. П. Пирумян, А. Л. Самвелян, Л. Г. Мелконян, Р. С. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 1977.
5. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, А. С. Оганесян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 1976.
6. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Амамуси, Т. Исемура, Коллоидные поверхностно-активные вещества (физ.-хим. свойства), Изд. «Мир», М., 1966.