

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Р. С. АРУТЮНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Е. Н. АТАНАСЯН и Л. Х. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1977

Изучено влияние метанола, этанола, бутанола, пропанола, ацетона, метилметакрилата, винилацетата, винилпропионата, стирола и этилбензола на коллоидно-химические свойства мицелл пентадецилсульфоната натрия в водном растворе. Показано, что величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) увеличивается до определенной величины, дальнейшее добавление указанных веществ не меняет ее. С увеличением концентрации метанола, этанола, бутанола и ацетона число агрегации мицелл (мицеллярный вес) уменьшается, что по-разному влияет на солюбилизующую способность в зависимости от природы солюбилизата.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 11.

Мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (МПАВ) находят все большее применение в различных областях народного хозяйства. Это обстоятельство выдвигает необходимость детального исследования их физико-химических свойств. ККМ, средний мицеллярный вес и солюбилизующая способность мицелл являются важными коллоидно-химическими характеристиками мицелл ПАВ, зависящими от строения МПАВ, присутствия в растворе различных добавок, температуры, pH среды и т. д.

В литературе почти отсутствуют сведения о влиянии органических добавок на вышеуказанные характеристики мицелл пентадецилсульфоната натрия (ПДСН), широко применяемого в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации. В данной работе изучено влияние стирола, метилметакрилата, винилацетата, винилпропионата, этилбензола и сравнительно хорошо растворимых в воде органических добавок марки «х.ч.» (метанол, этанол, бутанол, пропанол и ацетон) на величину ККМ ПДСН. Изучено также влияние вышеупомянутых спиртов и ацетона на число агрегации, мицеллярный вес и солюбилизующую способность мицелл ПДСН. В качестве солюбилизаторов использованы метилметакрилат, хлоропрен, стирол и этилбензол.

Солюбилизаты очищались согласно [1]. Значения ККМ определяли по измерению удельной электропроводности [2] водных растворов изучаемых систем с помощью реохордного моста Р-38, мицеллярный вес — светорассеянием [2] на фотогониодиффузомере фирмы «SOFIKA».

кинетические закономерности солюбилизации—по методике, описанной в [3], с учетом растворимости солюбилизаторов в воде. Магнитная мешалка питалась стабилизированным током и система смешивалась с постоянной скоростью мешалки, равной 400 об/мин. Измерения проводились при $30 \pm 0,05$ °С, за исключением кинетики солюбилизации хлоропрена, которая изучалась при $20 \pm 0,05$ °С. Полимеризация хлоропрена предотвращалась стабилизатором марки 2246 0,5% от веса хлоропрена. Погрешность измерений не превышала 4 отн. %. Концентрация ПДСН в солюбилизационной системе 2%.

Таблица 1
Влияние органических добавок на ККМ ПДСН

Концентрация добавок, моль/л	ККМ · 10 ³ , моль/л				
	стирол	метил-метакрилат	винил-ацетат	винил-пропионат	этилбензол
0	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
0,005	2,00	1,84	2,00	2,00	1,68
0,010	2,16	1,98	2,16	2,16	1,74
0,100	2,16	1,98	2,16	2,16	1,74
0,200	2,16	1,98	2,16	2,16	1,74

Таблица 2
Влияние органических добавок на ККМ и ч. а. мицелл ПДСН в водном растворе

Концентрация добавок, моль/л	Метанол		Этанол		Ацетон		Бутанол		Пропанол
	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л	ч. а.	ККМ · 10 ³ , моль/л
0	1,60	127	1,60	127	1,60	127	1,60	127	1,60
0,1	2,14	56	1,78	82	1,88	51	2,14	54	2,14
0,2	2,20	54	1,84	79	2,00	—	2,20	40	2,20
0,5	2,20	41	1,84	70	2,00	48	2,20	32	2,20
1,0	2,20	26	1,84	56	2,00	45	—	—	—
3,0	2,20	—	1,84	—	2,00	—	—	—	—
8,0	2,20	—	1,84	—	2,00	—	—	—	—

Исследования показали, что влияние на ККМ как сравнительно хорошо, так и сравнительно плохо растворимых в воде органических добавок аналогичны (табл. 1,2). В их присутствии уменьшается удельная электропроводность системы и, в связи с этим, диэлектрическая проницаемость системы, т. е. система становится более гидрофобной. Кроме того, известно [4—9], что в присутствии органических добавок (в том числе и спиртов) изменяется структура воды, что также приводит к гидрофобизации системы по сравнению с чистой водой. Вследствие это-

го увеличивается взаимодействие между средой и углеводородной цепью молекул ПДСН, что уменьшает выигрыш энергии при мицеллообразовании. С уменьшением диэлектрической проницаемости увеличивается энергия электростатических взаимодействий. Эти факторы затрудняют мицеллообразование и ККМ увеличивается. Но, вероятно, начиная с определенной концентрации органической добавки эти две противодействующие тенденции уравниваются и величина ККМ становится независимой от дальнейшего роста концентрации добавок (табл. 1, 2). Мицеллярный вес (число агрегации мицелл) уменьшается с увеличением концентрации добавок (табл. 2), причем значительное изменение происходит примерно в том же концентрационном интервале, что и при определении величины ККМ. Уменьшение мицеллярного веса, вероятно, связано с гидрофобизацией системы при наличии добавок, приводящей к уменьшению взаимодействия мицелл со средой. Уменьшение мицеллярного веса в зависимости от природы добавок происходит в той же последовательности, что и для величины ККМ (этанол, ацетон, метанол). Затруднение мицеллообразования в присутствии этанола и метанола установлено и в работах [10, 11].

Увеличение ККМ и уменьшение числа агрегации молекул ПДСН в мицеллах в зависимости от концентрации и природы добавок должны были в какой то мере повлиять и на солюбилизующую способность мицелл. Можно было ожидать, что увеличение ККМ приведет к уменьшению величины солюбилизации. Однако, как показывают расчеты, максимальное уменьшение составляет всего 1% от величины солюбилизации, чем можно пренебречь. Уменьшение мицеллярного веса может по-разному влиять на кинетику солюбилизации в зависимости от природы солюбилизата. С уменьшением мицеллярного веса увеличивается число мицелл и вследствие этого общая поверхность мицелл, и уменьшается их гидрофобный объем. Отсюда следует, что величина солюбилизации будет увеличиваться у сравнительно полярных солюбилизаторов, преимущественно локализованных в гидрофильно-гидратированном участке мицелл, и уменьшаться с уменьшением мицеллярного веса у сравнительно неполярных и локализованных в основном в гидрофобном объеме мицелл. Из изученных нами солюбилизаторов метилметакрилат и хлоропрен сравнительно более полярны, чем стирол и этилбензол. Исходя из вышеизложенных соображений следовало ожидать различных закономерностей их солюбилизации в зависимости от концентрации добавок. Действительно, при наличии в водно-мицеллярной системе этанола, ацетона и метанола уменьшаются величины и начальные скорости солюбилизации этилбензола (рис. 1, 2) и стирола (рис. 3), а метилметакрилата (рис. 4) и хлоропрена (рис. 5) — увеличиваются. Надо отметить, что добавки влияют на кинетику солюбилизации в той же последовательности (метанол > ацетон > этанол), как и на величины ККМ и число агрегации.

Зависимость величин солюбилизации стирола и этилбензола от числа агрегации (ч. а.) описывается эмпирическим уравнением

$$S = S_{\infty} \frac{k(\text{ч. а.})}{1 + k(\text{ч. а.})} \quad (1)$$

где (ч. а.) изменяется в интервале 0—127, S_{∞} —предельная величина солюбилизации при (ч. а.) = 127.

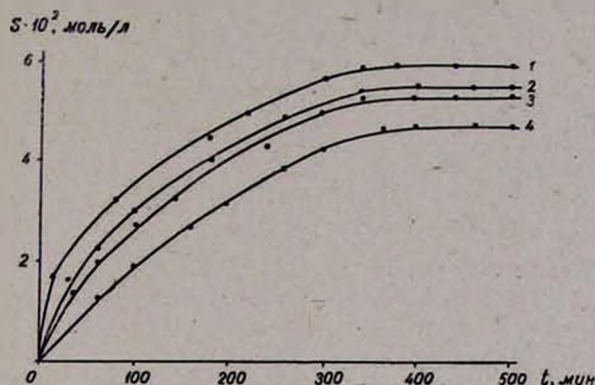


Рис. 1. Кинетические кривые солюбилизации этилбензола в зависимости от концентрации метанола (моль/л): 1—0; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0.

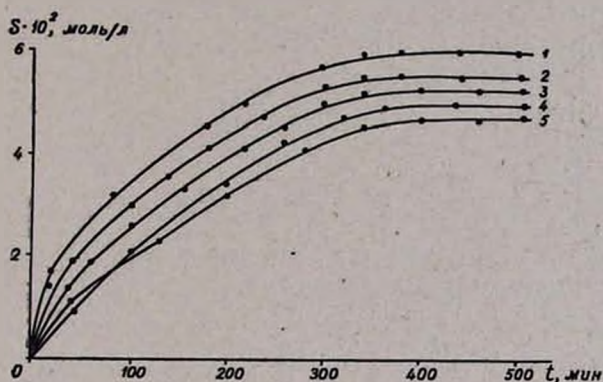


Рис. 2. Влияние этанола (1—4) и ацетона (5) на кинетику солюбилизации этилбензола. Концентрация (моль/л) ацетона — 1,0, а этанола — 1—0; 2—0,1; 3—0,5; 4—1,0.

Зависимость величины солюбилизации хлоропрена и метилметакрилата от числа агрегации можно выразить эмпирическим уравнением

$$S = S_{\infty} - \alpha \lg(\text{ч. а.}) \quad (2)$$

где S_{∞} —предельная величина солюбилизации, соответствующая числу агрегации с максимальной общей поверхностью мицелл. При более низких значениях числа агрегации величина солюбилизации будет стремиться к величине растворимости солюбилизаторов в воде.

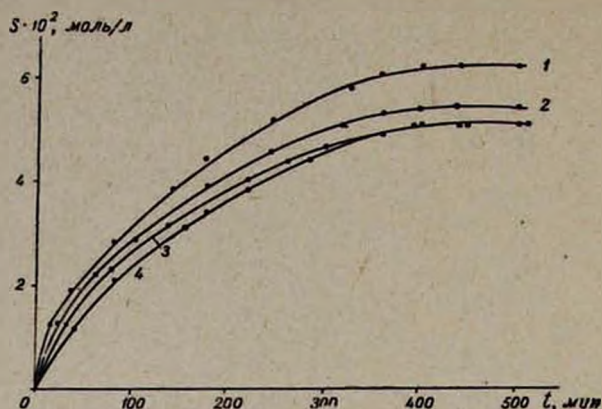


Рис. 3. Кинетические кривые солюбилизации стирола в зависимости от природы добавок (моль/л): 1 — без добавок, 2 — этанол, 3 — метанол, 4 — ацетон. Концентрация добавок — 1 моль/л.

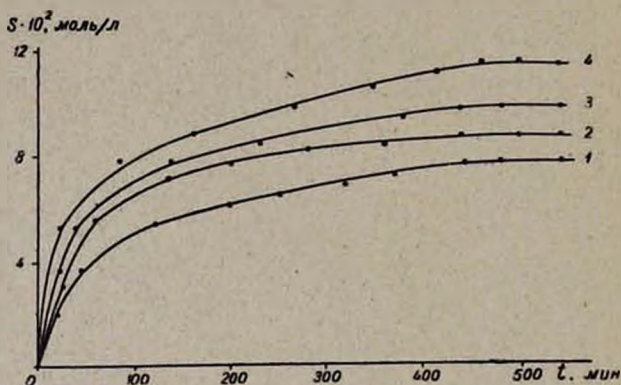


Рис. 4. Кинетические кривые солюбилизации метилметакрилата в зависимости от природы добавок (моль/л): 1 — без добавок, 2 — этанол, 3 — ацетон, 4 — метанол. Концентрация добавок в системе — 1 моль/л.

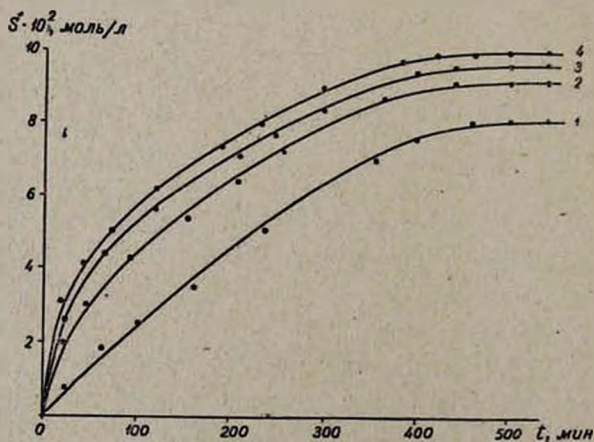


Рис. 5. Кинетические кривые солюбилизации хлоропрена в зависимости от природы добавок (моль/л): 1 — без добавок, 2 — этанол, 3 — ацетон, 4 — метанол. Концентрация добавок — 1 моль/л.

Изменение свободной энергии при солюбилизации рассчитывается по формуле

$$G_T = -RT \ln K \quad (3)$$

где K —константа распределения солюбилизаторов в мицеллах и в объеме, равная

$$K = C_1/C_2 \quad (4)$$

где C_1 —концентрация солюбилизаторов в мицеллах, C_2 —в воде или водно-спиртовом растворе (при наличии постоянного количества ПДСН—0,03%) в моль/1000 г.

Таблица 3

Изменение ΔG_T при солюбилизации этилбензола, стирола, хлоропрена и метилметакрилата в водно-мицеллярном растворе ПДСН в присутствии и отсутствие органических добавок. Концентрация органических добавок 1,0 моль/л

Солюбилизат	$\Delta G_T \cdot 10^{-6}$, дж/к.моль			
	водно-мицеллярный раствор			
	без добавок	с метанолом	с этанолом	с ацетоном
Этилбензол	—15,41	—13,00	—13,21	—13,10
Стирол	—16,42	—13,52	—14,25	—13,59
Хлоропрен	—12,75	—12,89	—12,73	—12,84
Метилметакрилат	— 8,23	— 9,03	— 8,40	— 8,71

Как видно из табл. 3, термодинамически более выгоден перенос стирола и этилбензола в мицеллы из воды, чем из водных растворов добавок, а при метилметакрилате—наоборот. Можно также заключить, что введение органических добавок в воду приводит к гидрофобизации системы по сравнению с чистой водой.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ԿՈԼԼՈԻԴԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ե. Ե. ԱԹԱՆԱՍՅԱՆ,
Լ. Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլի, էթանոլի, պրոպանոլի, բուտանոլի, ալկոհոլի, մեթիլմետակրիլատի, վինիլացետատի, վինիլպրոպիոնատի, ստիրոլի և էթիլբենզոլի ազդեցությունը նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի ջրային լուծույթում միջեղների կոլոիդաքիմիական հատկությունների վրա:

Ցույց է տրված, որ միջեղացումն կրիտիկական կոնցենտրացիան ձեռնարկ է մինչև օրոշակի արժեք, որը հավելույթի հետագա ավելացումից

չի փոխվում: Համակարգում մեթանոլի, էթանոլի, բուտանոլի և ացետոնի կոնցենտրացիայի մեծացումից փոքրանում է միցելների ագրեգացման թիվը (միցելյար կշիռը): Միցելների ագրեգացման թվի փոքրացումը տարբեր ձևով է ազդում նրանց սոլյուբիլացնող ունակության վրա՝ կախված սոլյուբիլացվող նյութի բնույթից:

THE EFFECT OF SOME ORGANIC ADMIXTURES ON COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SODIUM PENTADECYL SULPHONATE

R. S. HAROUTYUNIAN, N. M. BEYLERIAN, E. N. ATANASSIAN
and L. Kh. SIMONIAN

The effect of methanol, ethanol, propanol, acetone, methyl metacrylate, vinyl acetate, vinyl propionate, styrene, and ethylbenzene on the colloid-chemical properties of sodium pentadecyl sulphonate micelles in aqueous solutions has been investigated.

It has been shown that the critical concentration of micelle formation increases up to a definite magnitude and remains unchanged independent of further additions of the mentioned substances. The number of micelle aggregation (micellar weight) decreases with an increase in methanol, ethanol, butanol, and acetone concentrations. The decrease in micelle aggregation number acts differently on their solubilizing ability depending on the nature of the solubilizable substance.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, Высокомолек. соед., 16Б, 7 (1974).
2. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемири, Коллоидные поверхностно-активные вещества, Изд. «Мир», 1966.
3. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
4. Г. Г. Маленков, ЖСХ, 3, 220 (1962).
5. О. Я. Самойлов, Т. А. Носова, ЖСХ, 6, 798 (1965).
6. Н. З. Фишер, В. И. Адамович, ЖСХ, 7, 819 (1969).
7. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 168.
8. О. Я. Самойлов, П. Я. Ястремский, В. С. Гончаров, ЖСХ, 17, 844 (1976).
9. В. М. Белякова, М. Ф. Вукс, В. Л. Раппопорт, ЖСХ, 18, 297 (1977).
10. О. П. Бовкун, Э. Н. Маркина, Т. С. Гракова, Колл. ж., 32, 327 (1970).
11. Yonath Jacob, J. Coll. Sci., 50, 338 (1975).