

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Р. С. АРУТЮНЯН, Е. Н. АТАНАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1979

Изучено влияние неорганических (NaCl , KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и органических (метанол, этанол, ацетон и антиоксиданты) добавок, пентадецилсульфоната натрия и pH среды на кинетические закономерности растворения стирола, хлоропрена, метилметакрилата и этилбензола в воде. Показано, что процесс растворения тесно связан со структурными изменениями воды в присутствии вышеуказанных добавок. Исходя из значений растворимости можно сделать заключение о упорядочении или разупорядочении структуры воды в указанных системах.

Рис. 3, табл. 7, библиографические ссылки 26.

Ранее нами было изучено влияние маслорастворимых инициаторов [1], высокомолекулярных соединений [2] и температуры [3] на кинетику растворения некоторых мономеров в воде. В данной работе исследовано влияние различных неорганических (хлоридов калия и натрия, сульфата и персульфата калия) и органических (метанола, этанола, ацетона) добавок, pH среды (pH изменялся добавками KOH , NaOH , H_2SO_4 и HCl) и эмульгатора (пентадецилсульфонат натрия—ПДСН) на кинетические закономерности растворения стирола, хлоропрена, метилметакрилата и этилбензола в воде. Было изучено также влияние некоторых антиоксидантов [2,2-метилён-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)—2246 и 2,4,6-триизобутилфенол—П-23], которые применяются для стабилизации латексов [4]. Часто их добавляют в полимеризационную систему в начале процесса [4]. Электролиты использовались марки «х. ч.», органические добавки дополнительно были очищены, антиоксиданты неоднократно перекристаллизовывались из спиртового раствора, мономеры очищались согласно [5], а ПДСН—по [6]. Кинетические закономерности растворения определены по методике, описанной в [7, 8]. Растворы готовились в бидистиллированной воде. Кинетические кривые растворения в присутствии добавок аналогичны по виду, поэтому приведены только кривые растворимости этилбензола в зависимости от концентрации этанола (рис. 1) и хлорида натрия (рис. 2).

Добавление метанола, этанола и ацетона к воде в исследуемом нами интервале концентраций приводит к увеличению растворимости изученных веществ (табл. 1 и 2, рис. 1), что можно объяснить структурными изменениями воды в их присутствии. Согласно существующим представлениям о структуре спирто-водных растворов [9—13], при малых содержаниях спирта его молекулы внедряются в межузловые полости льдоподобной решетки воды, не вызывая разрушения ее структуры.

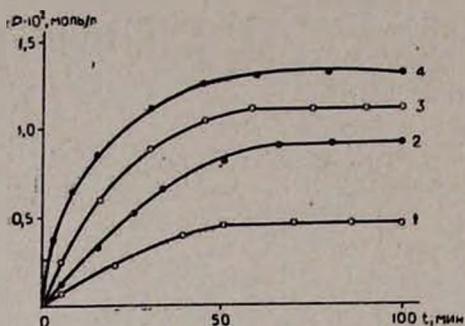


Рис. 1. Кинетические кривые растворимости этилбензола в зависимости от концентрации этанола (1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0 моль/л); при $t = 30^\circ$ в присутствии 0,03% пентадецилсульфоната натрия.

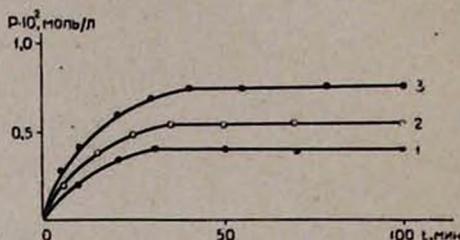


Рис. 2. Кинетические кривые растворимости этилбензола в зависимости от концентрации хлорида калия (1 — 0,0; 2 — $3,4 \cdot 10^{-2}$; 3 — $8,54 \cdot 10^{-2}$ и $17,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 30° .

Подобный механизм растворения спирта продолжается только до некоторой критической концентрации, после чего дальнейшее повышение содержания спирта в воде приводит к разрушению упорядоченной структуры воды внедренными молекулами спирта и переходу к разупорядоченной структуре, в которой избыточные молекулы спирта соединяются друг с другом, образуя так называемые островки спирта в воде [14]. Ацетон на структуру воды влияет аналогично спиртам [15]. С увеличением концентрации спиртов и ацетона окорость растворения всех изучаемых веществ растет, например, этилбензола (рис. 1).

Таблица 1

Влияние органических добавок (концентрация добавок — 1 моль/л) на растворимость (P) стирола, хлоропрена и метилметакрилата в воде и в присутствии 0,03% ПДСН при 30° (для хлоропрена 20°)

Добавки	P · 10 ² , моль/л					
	стирол		хлоропрен		метилметакрилат	
	вода	вода + ПДСН	вода	вода + ПДСН	вода	вода + ПДСН
Без добавок	0,40	0,45	1,93	2,20	15,0	15,5
Метанол	1,10	1,15	2,36	2,43	15,8	16,1
Этанол	1,0	1,10	2,32	2,41	16,7	17,2
Ацетон	1,05	1,12	2,35	2,40	16,5	17,0

Таблица 2

Влияние концентрации органических добавок на растворимость (Р) этилбензола в воде и в присутствии 0,03% ПДСН при 30°

[Добавки], моль/л	Р · 10 ² , моль/л					
	метанол		этанол		ацетон	
	вода	вода + ПДСН	вода	вода + ПДСН	вода	вода + ПДСН
0,0	0,37	0,42	0,37	0,42	0,37	0,42
0,1	0,45	0,70	0,60	0,80	—	—
0,5	0,60	0,90	0,85	1,10	0,62	0,95
1,0	0,90	1,30	1,10	1,30	0,90	1,25

Введение в воду ПДСН приводит к увеличению растворимости указанных веществ (табл. 1, 2). Общеизвестно, что в водных растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (МПАВ), начиная с критической концентрации мицеллообразования (ККМ) за счет гидрофобных взаимодействий, наблюдается самооборка молекул МПАВ в мицеллы, которая выгодна как энергетически, так и энтропийно [16]. Известно также, что в таких системах увеличивается растворимость в воде практически нерастворимых или малорастворимых органических веществ за счет их сопряженного растворения в мицеллах. Но в наших исследованиях концентрация ПДСН была ниже ККМ [8], следовательно, в данном случае увеличение растворимости связано с изменением структуры воды. Так как концентрация ПДСН ниже ККМ и в воде он диссоциирует полностью, то на структуру воды влияют как углеводородные радикалы, так и образовавшиеся ионы. Установлено [17], что углеводородные радикалы образуют Н-связи с молекулами воды, что может привести к изменению ее структуры. Известно [18, 26], что с повышением температуры часть водородных связей разрывается, разрушается структура воды и поэтому с ростом температуры увеличиваются скорость и величина растворения некоторых мономеров [3], в том числе и исследуемых в данной работе. По аналогии влияния спиртов, ацетона и температуры на структуру воды и растворимость можно предположить, что и ПДСН разрушает упорядоченность структуры воды, а это, как известно [18], приводит к увеличению растворимости органических веществ, а структурирование, наоборот, к уменьшению [19].

Из данных табл. 1 и 2 видно, что при совместном введении ПДСН со спиртами и ацетоном растворимость увеличивается гораздо больше, чем при отдельном их введении. Это указывает на то, что они вместе сильнее разупорядочивают структуру воды. Эти данные помогут выяснению и пониманию механизма мицеллообразования в водных растворах ПДСН под влиянием вышеуказанных органических добавок.

На основании данных по влиянию антиоксидантов на растворимость (табл. 3) можно полагать, что в их присутствии упорядочение структуры воды больше. Ввиду того, что антиоксиданты растворяются в орга-

нической фазе, их влияние в большей степени сказывается на взаимодействии растворенное вещество—растворенное вещество. Это в свою очередь может привести к изменению сил взаимодействий вода—растворенное вещество и вода—вода. При этих взаимодействиях существенную роль играет природа растворяемого вещества. Так, антиоксиданты не влияют на величину и скорость растворения сравнительно неполярных веществ—стирола и этилбензола, а у более полярных—хлоропрена и метилметакрилата, с ростом концентрации антиоксидантов уменьшаются величина и скорость растворения. Известно, что, несмотря на слабое взаимодействие неполярных или слабо полярных веществ (по сравнению с ионами) с водой, действие этих молекул на структуру воды весьма значительно [25].

Таблица 3

Влияние концентрации антиоксиданта на растворимость (Р) в воде стирола, этилбензола, хлоропрена и метилметакрилата при 30° (для хлоропрена 20°) в присутствии 0,03% ПДСН. Концентрация антиоксиданта приводится от органической фазы.

Антиоксидант	[Антиоксидант], моль/г	Р·10 ³ , моль/л			
		стирол	этилбензол	хлоропрен	метилметакрилат
П-23	0	0,45	0,42	2,00	15,5
	0,020	0,45	0,42	1,85	15,2
	0,040	0,45	0,42	1,72	14,7
	0,080	0,45	0,42	1,50	14,0
2246	0,016	0,45	0,42	1,90	15,1
	0,033	0,45	0,42	1,80	14,6
	0,066	0,45	0,42	1,50	13,8

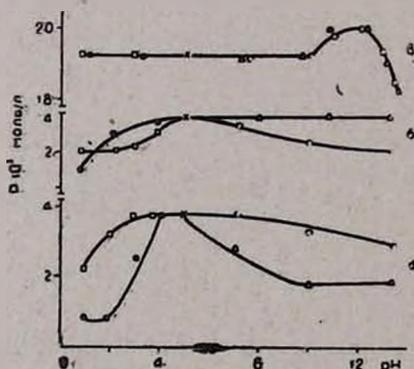


Рис. 3. Зависимость величины растворимости этилбензола (а), стирола (б) и хлоропрена (в) от pH среды при 30° (для хлоропрена 20°). pH-создающие агенты—NaOH (Δ), KOH (○), H₂SO₄ (●) и HCl (□).

Экспериментальные данные растворимости под влиянием электролитов приведены на рис. 2—3 и в табл. 4—7. В присутствии солей увеличиваются как скорость, так и величина растворения (рис. 2, табл. 4), а влияние pH среды на растворимость имеет более сложный характер (рис. 3, табл. 5—7).

Таблица 4

Влияние электролитов на растворимость (P) стирола, этилбензола, хлоропрена и метилметакрилата в воде при 30°
(для хлоропрена 20°)

Добавки	[Добавки] · 10 ³ , моль/л	P · 10 ³ , моль/л			
		стирол	этилбензол	хлоропрен	метилметакрилат
NaCl	0,0	0,40	0,37	1,93	15,00
	3,4	0,58	0,55		16,45
	8,5	0,75	0,75	2,00	18,25
	17,1	0,87	0,75	2,30	19,85
	25,6	0,87	0,75	2,30	19,90
	34,2	0,87	0,75	2,30	19,90
KCl	2,7	0,65	0,63	2,05	15,20
	6,7	0,76	0,82	2,18	15,51
	13,0	0,90	0,82	2,30	15,80
	26,0	0,90	0,82	2,30	15,80
K ₂ SO ₄ и K ₂ S ₂ O ₈	11,5	0,97	0,86	2,10	15,28
	23,0	1,10	0,90	2,30	15,40

Таблица 5

Зависимость начальной скорости растворения в воде (W₀, моль/л · мин) и времени насыщения (τ, мин) этилбензола от pH среды при 30°

NaOH			KOH			H ₂ SO ₄			HCl		
pH	W ₀ · 10 ³	τ	pH	W ₀ · 10 ³	τ	pH	W ₀ · 10 ³	τ	pH	W ₀ · 10 ³	τ
7,2	0,15	120	7,2	0,35	80	1,0	0,08	50	0,8	0,18	50
10,0	0,20	50	10,0	0,40	50	1,5	0,03	50	1,3	0,20	50
13,3	0,15	50	13,3	0,35	50	2,5	0,20	60	2,0	0,35	50
—	—	—	—	—	—	3,5	0,30	70	5,2	0,35	70
—	—	—	—	—	—	4,2	0,34	70	—	—	—

Таблица 6

Зависимость начальной скорости растворения в воде (W₀, моль/л · мин) и времени насыщения (τ, мин) стирола от pH среды при 30°

NaOH			KOH			H ₂ SO ₄			HCl		
pH	W ₀ · 10 ³	τ	pH	W ₀ · 10 ³	τ	pH	W ₀ · 10 ³	τ	pH	W ₀ · 10 ³	τ
7,2	0,31	50	7,2	0,40	50	1,00	0,20	50	1,00	0,18	50
13,0	0,32	50	13,0	0,35	50	2,00	0,30	50	1,35	0,20	50
—	—	—	—	—	—	5,15	0,35	50	3,00	0,30	50
—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,00	0,33	50

Таблица 7

Зависимость начальной скорости растворения в воде (W_0 , моль/л·мин) и времени насыщения (τ , мин) хлоропрена от pH среды при 20°

NaOH			KOH			H ₂ SO ₄			HCl		
pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ
7,2	0,91	210	7,2	0,90	210	1,7	0,8	150	0,9	1,0	120
9,1	1,05	210	11,2	1,02	210	3,2	1,4	90	3,0	1,4	90
11,2	1,30	200	12,5	1,08	200	5,2	0,7	120	5,0	0,9	130
12,5	1,50	150	13,4	1,45	90	—	—	—	—	—	—
13,1	1,53	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,7	1,55	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Для объяснения полученных данных по растворению мы исходили из структурных изменений воды под влиянием электролитов [9, 10, 12, 19—24]. Как известно [10], изменение структуры воды в присутствии электролитов имеет в основном энтропийный характер. В их водных растворах происходит следующее [9]. Взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул, что характерно для чистой воды. Это сопровождается увеличением энтропии. Взаимодействие иона с молекулами воды приводит так же к стабилизации ее структуры и сопровождается уменьшением энтропии. Суммарное изменение энтропии, вызванное структурными изменениями воды, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Согласно Френку и Робинсону [20], электролиты с отрицательными значениями изменений суммарной энтропии обладают стабилизирующим действием на структуру воды, а с положительными значениями — разрушением структуры воды под влиянием ионов большего размера или неблагоприятной для внедрения в структуру воды конфигурации. При сопоставлении данных по изменению энтропии ионов, приведенных в [9], видно, что ионы Na^+ , H^+ , OH^- , SO_4^{2-} упорядочивают структуру воды, а ионы K^+ и Cl^- разрыхляют ее. Таким образом, при введении в воду KOH или K_2SO_4 происходит двойное влияние на структуру воды и в зависимости от природы иона она может или стабилизироваться, или разрушаться. Как уже было сказано, при стабилизации структуры воды должно наблюдаться уменьшение растворимости, а при разупорядочивании, наоборот — растворимость должна увеличиваться. Стабилизирующая способность иона OH^- больше, чем разрыхляющая иона K^+ , и поэтому в присутствии KOH растворимость уменьшается (рис. 3). Ион H^+ больше стабилизирует, чем ион Cl^- разрушает структуру воды, и поэтому в присутствии HCl уменьшаются растворимости. Исходя из того, что стабилизирующая способность H_2SO_4 больше HCl, H_2SO_4 сильнее влияет на растворимость (рис. 3). Стабилизирующая способность иона Na^+ и разрыхляющая иона Cl^- почти одинаковы, и поэтому в присутствии

хлорида натрия величина растворения изучаемых нами веществ, главным образом, зависит от природы растворенного вещества. Влиянием природы растворенного вещества на структуру воды можно объяснить данные по растворимости в присутствии K_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ (табл. 4) и действие кислотности среды на растворение хлоропрена (рис. 3).

**ՏԱՐԲԵՐ ՀԱՎԵԼՈՒԹՅՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ
ՕՐԴԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԶՐՈՒՄ ԼՈՒՄԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Ռ. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ե. Ն. ԱՓԱՆԱՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անօրգանական (KCl , $NaCl$, K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$) և օրգանական (մեթանոլ, էթանոլ, ացետոն և հակաօքսիդիչներ) հավելույթների, նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի և միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ստիրոլի, քլորոպրենի, մեթիլմեթակրիլատի և էթիլբենզոլի ջրում լուծման կինետիկական օրինաչափությունների վրա: Ցույց է տրված, որ նշված հավելույթների ներկայությամբ լուծման պրոցեսը սերտորեն կապված է ջրի կառուցվածքային փոփոխությունների հետ: Ելնելով լուծելիության արժեքներից, կարելի է եզրակացնել նշված համակարգերում ջրի կառուցվածքի կայունացման կամ քայքայման մասին:

**THE INFLUENCE OF VARIOUS ADDITIONS ON THE SOLUBILITY
OF SOME ORGANIC COMPOUNDS IN WATER**

R. R. AROUTUYNIAN, E. N. ATANASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of some inorganic (KCl , $NaCl$, K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$) and organic (methanol, ethanol, acetone, and antioxidants) additions, as well as of sodium centadecylsulphonate and the medium pH on the solubility kinetics of styrene, chloroprene, methylmethacrylate, and ethylbenzene in water has been investigated. It has been shown that the solubility process in the presence of the mentioned additions very closely depends on structural changes of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Арутюнян, А. Л. Пембеджян, Е. Н. Атанасян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 30, 288 (1977).
2. Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанасян, Н. М. Бейлерян, Колл. ж., 41, 968 (1979).
3. Р. С. Арутюнян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 70 (1978).
4. Л. Г. Мелконян, С. С. Авакян, С. Ш. Яврян, Арм. хим. ж., 27, 454 (1974).
5. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, ВМС, 16Б, 7 (1974).
6. Ф. В. Неволин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 445 (1966).
7. А. А. Шагинян, О. М. Айвизян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).

8. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян, Е. Н. Атанасян, Л. Х. Симомян, Арм. хим. ж., 31, 560 (1978).
9. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, Изд. «Химия», Л., 1973.
10. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 202.
11. В. М. Белякова, М. Ф. Вукс, В. Л. Рапопорт, ЖСХ, 18, 297 (1977).
12. В. В. Симоков, Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов, Изд. «Наука», 1976.
13. М. А. Рязанов, Укр. хим. ж., 44, 811 (1978).
14. В. И. Корсуновский, Г. С. Юрьев, Ю. И. Наберухин, ЖСХ, 17, 830 (1976).
15. А. И. Торяник, В. Г. Погребняк, ЖСХ, 17, 536 (1976).
16. G. Nemetz, Angew. Chem., 79, 260 (1967).
17. М. И. Шахпаронов, Введение в современную теорию растворов, Изд. «Высшая школа», М., 1976, стр. 57.
18. J. A. Rupley, J. Phys. Chem., 68, 2002 (1964).
19. Ю. А. Волозов, Н. Г. Довбыш, В. Б. Лебедев, В. Е. Миронов, ЖСХ, 16, 1013 (1975).
20. H. S. Frank, A. L. Robinson, J. Chem. Phys., 8, 933 (1940).
21. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
22. А. И. Торяник, В. В. Кисельник, Теоретическая и экспериментальная химия, 5, 111 (1969).
23. Г. А. Крестов, В. А. Кобенин, От кристалла к раствору, Изд. «Химия», М., 1977.
24. Г. П. Коптев, ЖФХ, 51, 702 (1977).
25. П. Л. Приицле, Биофизика, 13, 163 (1968).
26. G. Nemetz, H. Scheraga, J. Chem. Phys., 36, 3882 (1962); J. Phys. Chem., 66, 1773 (1962).