

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183 : 541.182 : 661.185

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА
НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Р. С. АРУТЮНЯН, Дж. Д. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 XI 1982

Изучено влияние триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов на мицеллообразование, межфазное натяжение на границе раздела фаз раствор—воздух и раствор—стирол и солюбилизующую способность водных растворов пентадецилсульфоната натрия. Показано, что с уменьшением числа ОН групп в молекуле амина критическая концентрация мицеллообразования, поверхностное и межфазное натяжения, величина и скорость солюбилизации уменьшаются, а поверхностная активность растворов и молекулярная растворимость стирола увеличиваются.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Амины с персульфатами применяются как инициаторы при эмульсионной полимеризации [1, 2]. Однако они могут действовать также на коллоидно-химические свойства эмульгатора, от которых зависят кинетика и механизм эмульсионной полимеризации (ЭП) [3].

В данной работе изучено влияние триэтанол—(ТЭол), этилдиэтанол—(ЭДЭол), диэтилэтанол—(ДЭЭол) и триэтил—(ТЭ) аминов на мицеллообразование, поверхностную активность, межфазное натяжение на границе раздела фаз раствор—воздух и раствор—стирол и на солюбилизующую способность водных растворов пентадецилсульфоната натрия (ПДСН).

Для определения поверхностного натяжения применялся метод максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [4], солюбилизации—объемный метод [5, 6], а ККМ определяли из графика зависимости $\sigma = f(\lg C)$ (рис. 1).

Межфазное натяжение на границе раздела фаз раствор—стирол измерялось с помощью метода поднятия в капилляре [7] по формуле:

$$\sigma_{\text{ст/в}} = \frac{(h_1 \rho_1 - h_2 \rho_2) g \cdot r}{2}$$

где ρ_1 и ρ_2 , h_1 и h_2 — плотности и высоты поднятия в капилляре стирола и раствора, соответственно, g — ускорение силы тяжести, r —

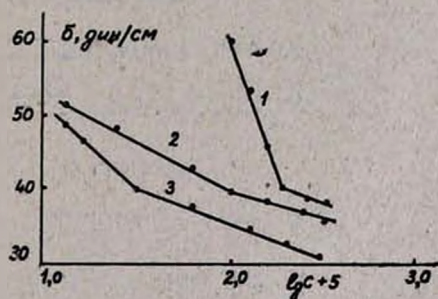


Рис. 1. Влияние концентрации ТЭА на поверхностное натяжение водных растворов ПДСН: 1 — 0,00; 2 — 0,05; 3 — 0,10 моль/л.

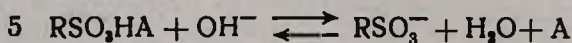
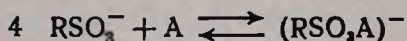
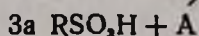
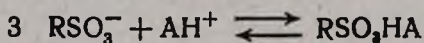
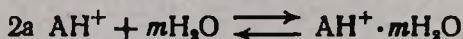
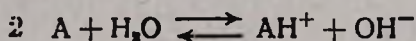
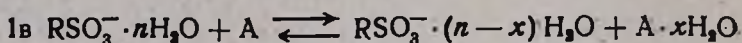
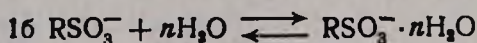
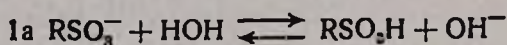
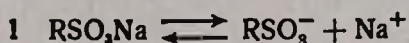
радиус капилляра. Плотность определялась в пикнометре объемом 11,75 мл. Поверхностная активность (G) определена из соотношения

$$G = \frac{\sigma - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}$$

где σ и $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностные натяжения в отсутствие эмульгатора и при концентрации эмульгатора, равной ККМ. Опыты проводились при 30°. Относительная ошибка при измерениях не превышала 2%.

Как следует из данных рис. 1, 2 и табл. 1, мицеллообразование (МО) значительно зависит от природы амина. В присутствии ТЭолА МО затрудняется, ЭДЭолА практически не влияет на МО, а ДЭЭолА и ТЭА облегчают МО. Из табл. 1 следует четкая корреляция между числом ОН групп и ККМ: с уменьшением числа ОН групп в молекуле амина, т. е. с увеличением гидрофобности амина ККМ уменьшается. Полученные результаты можно объяснить с помощью следующих предположений:

А. В водных растворах ПДЧН и аминов существуют равновесия:



Амины могут способствовать дегидратации по акту 1в, вследствие чего облегчится МО и ККМ уменьшится. Акт 1а приведет к такому же результату. С другой стороны, акты 3а и 4 приведут к затруднению МО из-за образования продуктов взаимодействия амина и RSO_3^- . Естественно, с увеличением числа ОН групп растворимость продуктов указанных актов увеличится, что в свою очередь приведет к увеличению ККМ.

Б. С увеличением степени ассоциации жидкостей их диэлектрическая проницаемость (ϵ) увеличивается. С этой точки зрения ϵ взятых аминов уменьшается с уменьшением числа ОН групп, т. е. ϵ водных растворов ТЭА меньше, чем ϵ водных растворов ТЭолА. По закону Кулона, с уменьшением ϵ сила отталкивания между зарядами (в нашем случае между ионами RSO_3^-) увеличивается, что затрудняет МО. Од-

нако уменьшается и степень диссоциации ПДСН (акт 1), что может привести к уменьшению ККМ (табл. 1, рис. 2, 3).

Таблица 1

Влияние природы амина на ККМ (моль/л), поверхностное натяжение при ККМ ($\sigma_{\text{ККМ}}$, дин/см), межфазное натяжение вода—воздух (σ_0 , дин/см), 2% водный раствор ПДСН—воздух (σ_1 , дин/см), 2% водный раствор ПДСН—стирол (σ_2 , дин/см) и на поверхностную активность (G , дин·см²/моль) водных растворов ПДСН. Концентрация аминов 0,1 моль/л

Амин	ККМ·10 ³	$\sigma_{\text{ККМ}}$	σ_0	σ_1	σ_2	$G \cdot 10^{-6}$
Без амина	1,6	38,7	71,2	28,2	34	20,4
ТЭоЛА	2,5	35,6	69,7	27,4	1,6	14,2
ЭДЭоЛА	1,6	35,2	66,0	26,7	0,9	22,5
ДЭЭоЛА	0,95	37,1	56,3	26,5	0,6	35,9
ТЭА	0,32	42,3	48,2	26,0	0,2	90,3

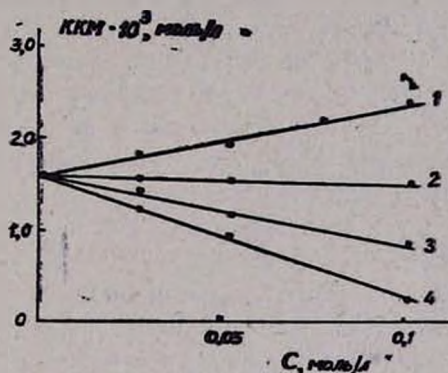


Рис. 2. Влияние концентрации аминов на ККМ водных растворов ПДСН: 1 — ТЭоЛА, 2 — ЭДЭоЛА, 3 — ДЭЭоЛА, 4 — ТЭА.

Таблица 2

Влияние природы аминов на величину растворимости (P , моль/л) и начальную скорость растворения (W , моль/л·с) стирола в воде (P_1 и W_1) и в 2% водном растворе ПДСН (P_2 и W_2). Концентрация аминов 0,1 моль/л

	Без амина	ТЭоЛА	ЭДЭоЛА	ДЭЭоЛА	ТЭА
$P_1 \cdot 10^3$	0,410	0,615	1,026	1,231	—
$W_1 \cdot 10^5$	0,500	0,583	0,790	0,833	—
$P_2 \cdot 10^3$	5,834	3,693	3,406	3,693	2,462
$W_2 \cdot 10^5$	5,200	3,167	2,583	2,250	1,250

В. Амины влияют на структуру воды, от которой во многом зависят МО. При разрушении структуры воды увеличиваются ее гидрофобность и молекулярное растворение ПДСН и, следовательно, МО начинается при более высоких концентрациях ПДСН. При упорядочи-

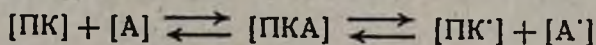
вании структуры воды наблюдается обратное явление, и ККМ уменьшается. Известно [8], что при низких концентрациях ($< 0,15$ моль/л) ТЭА упорядочивает структуру воды. В литературе отсутствуют конкретные данные по вопросу влияния на структуру воды остальных изученных аминов. Возможно, что с увеличением числа ОН групп в молекуле они начинают вести себя подобно спиртам, в присутствии которых ККМ ПДСН увеличивается [6].

Из приведенного обсуждения следует, что трудно определить основную причину, влияющую на МО.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что амины влияют на поверхностное натяжение системы вода—ПДСН. Они снижают поверхностное и межфазное натяжения между водой и стиролом. В эмульсионных системах это может привести к облегчению диспергируемости мономерной фазы. Поверхностная активность может служить мерой способности к диспергированию. В присутствии аминов она увеличивается. ТЭОЛА является исключением, поскольку в этом случае уменьшение G связано с увеличением ККМ (табл. 1). σ может понижаться в основном по двум причинам [9]: а) замещение молекулы воды на поверхности менее полярными по сравнению с ПДСН молекулами аминов в соответствии с правилом уравнивания полярности фаз (амины менее полярны, чем ионы ПДСН, поэтому их проникновение в поверхностный слой приведет к уменьшению σ) (табл. 1); б) увеличение в поверхностном слое межмолекулярного расстояния вследствие взаимообмена молекул поверхности и объема из-за присутствия молекул амина в поверхностном слое. Большое значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ у ТЭА связано с МО при сравнительно низких концентрациях ПДСН.

Данные табл. 2 показывают, что как истинное, так и коллоидное растворение стирола зависят от природы амина. С уменьшением числа ОН групп в молекуле амина величина и скорость растворения стирола увеличиваются (из-за взаимного растворения стирола и ТЭА метод не позволял в этом случае измерять растворимость стирола), а коллоидного растворения, наоборот, уменьшаются (табл. 2). Как следует из значений ККМ (табл. 1), в присутствии аминов в ряде случаев число мицелл увеличивается, что в свою очередь должно привести к росту величины солюбилизации. Полученные данные могут быть полезными при рассмотрении механизма инициирования при эмульсионной полимеризации стирола в присутствии изученных аминов.

В [1] показано, что ПДСН не влияет на скорость первичного акта окисления персульфат-амин, хотя наблюдалось некоторое отличие значений констант инициирования (K_i) при полимеризации стирола и акриламида. На основании полученных результатов и литературных данных [10] предполагалось, что это расхождение в случае ТЭА связано с дополнительным актом обрыва цепей: $\text{амин} + \text{стирол} \rightarrow \text{гибель}$, который приводит к удлинению периода индукции (τ), т. е. к меньшему значению K_i . Однако это может быть вызвано тем, что ТЭА и стирол взаимно растворяются и часть амина переходит из водной фазы в мономерную, приводя к уменьшению концентрации ТЭА в воде и к уменьшению скорости акта:



Так как с увеличением числа OH групп в молекуле амина его переход из водной фазы в мономерную затруднится, то следовало ожидать в указанном ряду уменьшения влияния мономерной фазы на K_1 , что и подтверждено в [1].

ԱԼԻՖԱՏԻԿ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿՈԼՈԻԴԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Զ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասարված է տոիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ և տրիէթիլամինների ազդեցութիւնը ջրային լուծույթներում նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի միցելագոյացման, սոլյուբիլիտէի ունակութիւն, լուծույթ-օդ և լուծույթ-ստիրոլ միջֆազային լարվածութիւն վրա: Ցույց է տրված, որ ամինի մոլեկուլում OH խմբերի թվի փոքրացումով միցելագոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիան, մակերևութային և միջֆազային լարվածութիւնները, սոլյուբիլիտէի մեծութիւնը և արագութիւնը փոքրանում են, իսկ մակերևութային ակտիվութիւնը և ստիրոլի մոլեկուլային լուծելիութիւնը՝ մեծանում:

THE INFLUENCE OF CERTAIN ALIPHATIC AMINES ON THE COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM PENTADECYLSULFONATE

R. S. AROUTYUNIAN, G. N. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of triethanol, ethyldiethanol, diethylethanol and triethylamines on the micelle formation, the solubilizing ability and solution-air and solution-styrene interphase tension of sodium pentasulfonate in aqueous solutions has been studied.

It has been shown that the critical concentration of micelle formation, the surface and interphase tensions, as well as the magnitude and rate of solubilization decrease, while the surface activity and the molecular solubility of styrene increase as the number of OH groups in the amine molecule decreases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ժ. Ժ. Գրիգորյան, Ր. Մ. Այոպյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, ՎՄՏ, 20Ե, 888 (1978).
2. Святетический каучук, Под ред. И. В. Гармонова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 137.
3. В. И. Елисеева, Полимерные дисперсии, Изд. «Химия», М., 1980.
4. Б. В. Айвазов, Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции, Изд. «Высшая школа», М., 1973, стр. 19.
5. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).
6. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлериан, Е. Н. Атанасян, Л. Х. Симосян, Арм. хим. ж., 31, 560 (1978).
7. Эмульсии, под ред. Ф. Шермана, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 170.
8. Ш. А. Маркарян, Ժ. А. Петросян, Ն. Մ. Բեյլերյան, ԴՏԽ, 19, 460 (1978).
9. А. А. Абрамзон, Поверхностно-активные вещества, Изд. «Химия», Л., 1981, стр. 137.
10. Ն. Մ. Բեյլերյան, Ր. Ս. Մելիքսեյան, Օ. Ա. Շալտիկյան, ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 54, 224 (1972).