

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ И ВОДНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ АНИОНАКТИВНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Дж. Д. ГРИГОРЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 II 1984

Изучена зависимость удельной электропроводности и относительной вязкости систем третичные амины (триэтил—ТЭ, диэтилэтанол—ДЭЭол, этилдиэтанол—ЭДЭол, триэтанол—ТЭол амины)—вода (в присутствии и в отсутствие ПАВ) от состава системы и температуры. Установлено, что с ростом концентрации аминов изотермы электропроводности проходят через максимум, а вязкость увеличивается. С повышением температуры энергия активации электропроводности уменьшается. Полученные данные указывают на наличие специфического взаимодействия аминов с водой и ПАВ.

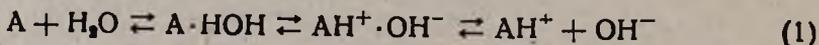
Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 17.

Амины в совокупности с персульфатами применяются как инициаторы при эмульсионной полимеризации [1], и от взаимодействий амин-вода и амин-ПАВ зависят закономерности мицеллообразования, коллоидные свойства системы, стабильность и свойства латексных частиц, а следовательно, и механизм процесса полимеризации.

В данной работе методами электропроводности и вискозиметрии изучена система вода—амин (ТЭА, ДЭЭола, ЭДЭола, ТЭола) в присутствии и в отсутствие ПАВ (додецилсульфонат натрия—ДДСН, пентадецилсульфонат натрия—ПДСН). ПАВ и амины очищались по методикам, описанным в [2, 3], электропроводность определялась согласно [4], а вязкость—с помощью вискозиметра Уббелюде. Для приготовления растворов применялась бидистиллированная вода с удельной электропроводностью $\chi = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$. Измерения проводились при $30 \pm 0,05^\circ$. Погрешность определения энергии активации электропроводности $\pm 1 \text{ кДж}$.

Из рис. 1—3 видно, что кривые зависимости электропроводности от концентрации аминов проходят через максимум. Для системы ТЭА—вода максимальное значение χ наблюдается при сравнительно высокой концентрации ТЭА [5].

Известно, что в водных растворах аминов имеется следующее равновесие:



Следовательно, с ростом концентрации амина в воде увеличивается число ионов—проводников тока. С другой стороны, известно [6], что амины, растворяясь в воде, меняют ее структуру, что, в свою очередь, может быть причиной изменения электропроводности [7, 8]. Однако

достаточно высокая концентрация ионов в водных растворах аминов (рис. 1, кр. 5 и [9]) дает основание утверждать, что в росте электропроводности структурные изменения системы имеют второстепенное значение. χ зависит от природы амина (рис. 1—3); с ростом числа гидроксильных групп в молекуле основность амина уменьшается. Уменьшение же χ после точки максимального значения во всех случаях можно объяснить как следствие: а) уменьшения диэлектрической проницаемости системы ($\epsilon_{\text{амин}} < \epsilon_{\text{вода}}$) [10]) и, следовательно, степени диссоциации комплекса ($\text{АН}^+\text{ОН}^-$); б) увеличения вязкости системы (рис. 1, 3).

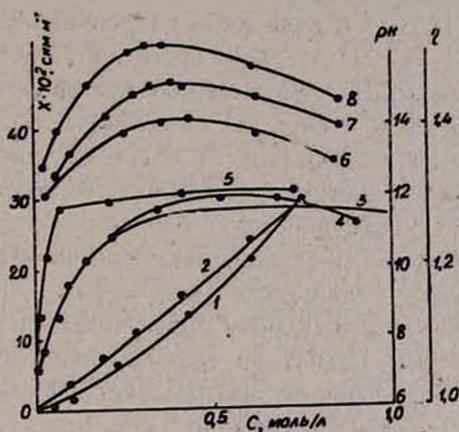


Рис. 1. Влияние концентрации ТЭА на вязкость (1, 2), удельную электропроводность (3, 4, 6—8) и pH среды (5), воды (2, 3) и водномцеллярных растворов ПДСН (1, 4, 5, 6, 8) и ДДСН (7); [ПДСН] = $0,064 \cdot 10^{-2}$ (4); $1,6 \cdot 10^{-2}$ (1, 6); $3,2 \cdot 10^{-2}$ (5, 8). [ДДСН] = $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

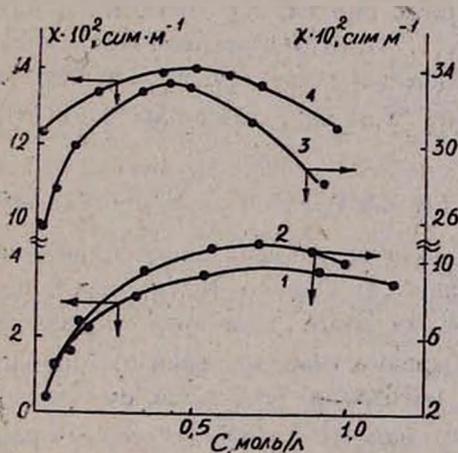


Рис. 2. Влияние концентраций ЭДЭоЛА (1, 4) и ДЭЭоЛА (2, 3) на удельную электропроводность воды (1, 2) и водного раствора ПДСН (3, 4); [ПДСН] = $3,2 \cdot 10^{-2}$ (3) и $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4).

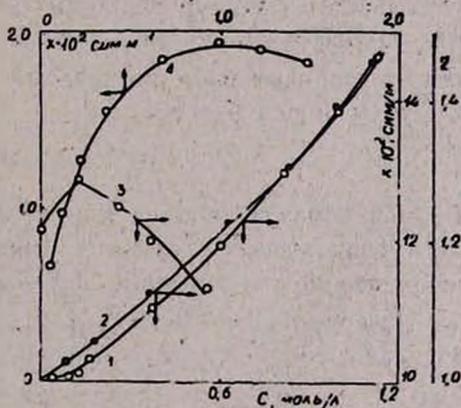
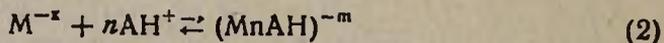


Рис. 3. Влияние концентрации ТЭоЛА на вязкость (1, 2) и удельную электропроводность (3, 4) воды (2, 4) и водного раствора ПДСН (1, 3); [ПДСН] = $1,16 \cdot 10^{-2}$ (1) и $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3).

Из вышеизложенного следует, что появление максимума на изотермах электропроводности обусловлено противодействием нескольких факторов: увеличением концентрации ионов, уменьшением диэлектрической проницаемости и увеличением вязкости системы с ростом концентрации амина.

Закономерности изменения электропроводности системы амин—вода в присутствии ПАВ практически не меняются (рис. 1—3), с той лишь разницей, что в присутствии ПАВ электропроводность достигает своего максимального значения при сравнительно более низких концентрациях амина. При этом чем больше основность амина, тем больше разница в электропроводностях систем вода—амин и вода—амин—ПДСН. Молекулы ПДСН в воде диссоциированы. Поэтому с увеличением концентрации ПДСН χ увеличивается (рис. 1).

Факторы, приводящие к уменьшению электропроводности системы амин—вода, действуют и в системе амин—вода—ПАВ. Так, уменьшение χ будет влиять на равновесие (1) и степень диссоциации молекул ПДСН, и число ионов в системе уменьшится. Вязкость системы амин—вода—ПДСН также увеличивается с ростом концентрации аминов (рис. 1, 3). Следовательно, χ системы вода—амин—ПАВ при некоторой концентрации аминов уменьшается (рис. 1—3). Перемещение точки максимального значения χ в сторону более низких концентраций амина в системах вода—амин—ПДСН по сравнению с системой вода—амин свидетельствует о специфичном взаимодействии между молекулами амина и ПДСН. Нами было показано [11], что в водном и мицеллярном растворах ПДСН изученные амины распределяются в воде и мицеллах. Переход молекул амина из воды в мицеллу и отклонение кривой вязкости системы вода—амин—ПДСН к оси абсцисс указывают на более сильные взаимодействия между компонентами системы по сравнению с системой вода—амин (рис. 1—3). Максимальное отклонение наблюдается примерно при тех концентрациях аминов, где достигается максимальная электропроводность (рис. 1, 3). Это взаимодействие носит как гидрофобный, так и электростатический характер. Между отрицательно заряженными мицеллами (M^{-}) и частицами (AN^{+}) имеется следующее равновесие:



Размер образовавшегося комплекса больше размера мицелл, поэтому электропроводность системы уменьшается. Однако только некоторая часть амина ионизирована. Термодинамическая константа ионизации ТЭА в воде равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ [12]. Из полученных значений рН приблизительно можно оценить константу ионизации ТЭА в системе вода—ПДСН. Учитывая, что концентрации ионов AN^{+} и OH^{-} в системе равны, получим, что при концентрации амина $0,1$ моль·ион/л концентрация $AN^{+} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ моль·ион/л. Из этого следует, что из 10 молекул ТЭА только одна ионизирована. Молекулы амина и аминоспиртов могут адсорбироваться на поверхности мицелл:



Кроме того, если молекулы амина сравнительно гидрофобны (в ряду ТЭоЛА-ТЭА гидрофобность увеличивается), то они будут входить в гидрофобный объем мицелл. Молекулы ТЭоЛА, в основном, будут находиться в поверхностном слое мицелл. Согласно уравнениям (2) и (3), в системе уменьшится концентрация ионов, а следовательно, уменьшится и электропроводность. Из этих равновесий следует также, что максимальное значение χ в системе вода—амин—ПДСН должно зависеть от концентрации ПДСН, причем с ее увеличением χ должна достичь максимального значения при более низких концентрациях амина, что находится в хорошем соответствии с экспериментом (рис. 1).

На взаимодействие между компонентами, следовательно, и на структуру системы влияет также температура. Электропроводность, как известно, реагирует на структурные изменения растворов, причем зависимость χ от температуры имеет экспоненциальный характер [13]. Для некоторых изученных нами систем зависимость χ — T приведена на рис. 4, для остальных систем зависимости аналогичны. С повышением T равновесие (1) смещается вправо, т. е. увеличивается число ионов. Одновременно увеличивается и ионная подвижность [13, 14]. Под действием этих факторов при повышении температуры электропроводность возрастает. Обработка полученных данных в координатах $\lg \chi = f(1/T)$ приводит к их линейзации, отсюда можно определить энергию активации электропроводности. На кривых этих зависимостей имеются три линейных отрезка. В таблице приведены соответствующие им интервалы температур и энергии активации. Как следует из данных таблицы, с повышением T энергия активации уменьшается. Поскольку энергия активации зависит от структуры жидкостей [15], то полученные данные объясняются изменением структуры раствора с температурой. Уменьшение энергии активации электропроводности растворов обусловлено разрушением структуры воды, облегчением движения ее молекул, усилением трансляционного движения их, что способствует образованию «дырок» в ее структуре, необходимых для передвижения ионов. В случае воды уменьшение энергии активации обусловлено облегчением процесса реориентации молекул [13]. Чем структурированнее вода, тем труднее происходит процесс реориентации и выше энергия активации. С повышением T разрушается структурированность воды, и энергия активации электропроводности как воды, так и водных растворов аминов и ПАВ уменьшаются (табл.). Данные по электропроводности находятся в хорошей корреляции со значениями энергии активации: чем меньше энергия активации, тем больше χ системы. Полученные данные по температурной зависимости электропроводности еще раз свидетельствуют о наличии взаимодействий между компонентами изученных нами систем.

Существующие взаимодействия в системе вода—амин—ПАВ нельзя не учитывать при изучении реакции персульфат+амин в присутствии ПАВ, а также при эмульсионной полимеризации мономеров, инициированной системами персульфат—амин. Так, в эмульсионных полимеризационных системах с увеличением концентрации амина или эмульгатора амин будет перераспределяться между водой и адсорбционными слоя-

ми, и его количество на поверхности и в объеме капелек эмульсии или же в латексных частицах увеличивается. Вследствие этого, во-первых, уменьшится концентрация аминов в водной среде, где протекает акт иницирования с участием водорастворимых инициаторов [16], и, во-вторых, первичные или олигомерные радикалы, мигрирующие в очаг полимеризации при прохождении через адсорбционный слой, будут взаимодействовать с молекулами амина, что приведет к передаче цепи. Образовавшиеся в гидрофобных зонах аминные радикалы, будучи не способными реиницировать полимерную цепь, будут обрывать ее. Весьма вероятно, что реакционноспособность аминов в мицеллах и адсорбционных слоях может отличаться от их реакционноспособности в воде.

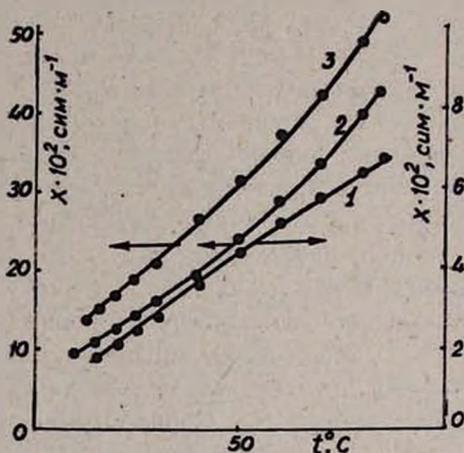


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности систем: 1—ДЭЭола + Н₂О; 2—ДДСН + Н₂О; 3—ДДСН + ДЭЭола + Н₂О. [ДЭЭола]=0,2, [ДДСН]=0,032 моль/л.

Таблица

Температурный интервал и энергия активации электропроводности.

[А]=0,2 моль/л, [ДДСН]=0,032 моль/л

Система	Темп. инт., °С	E , кДж/моль	Темп. инт., °С	E , кДж/моль	Темп. инт., °С	E , кДж/моль
Н ₂ О	15—40	37,6	40—85	24,9	—	—
Н ₂ О + ТЭА	15—30	20,1	30—60	11,5	60—85	4,7
Н ₂ О + ДЭЭола	15—33	20,4	33—70	13,9	70—85	7,6
Н ₂ О + ЭДЭола	15—30	23,9	30—70	17,2	70—85	7,6
Н ₂ О + ТЭола	15—30	24,8	30—70	17,5	70—85	8,9
Н ₂ О + ДДСН	15—85	15,9	—	—	—	—
Н ₂ О + ДДСН + ДЭЭола	15—35	17,6	35—85	13,4	—	—

Взаимодействие аминов с поверхностью латексных частиц приводит к изменению их свойств и области применения [17]. Следовательно, с помощью взаимодействий вода—амин—ПАВ целенаправленно можно усилить или, наоборот, ослабить то или иное свойство латекса.

ԱՆԻՈՆԱԿՏԻՎ ԷՄՈՒԼԳԱՑՈՐՆԵՐԻ ՋՐԱՑԻՆ ԵՎ ՋՐԱՄԻՑԵԼԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆՆ ՈՒ ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ
ԵՐՐՈՐԴԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամիններ (տրիէթանոլ, էթիլդիէթանոլ, դիէթիլէթանոլ, տրիէթիլ)-ջուր համակարգերի (ՄԱՆ-ի ներկայութեամբ և բացակայութեամբ) տեսակարար էլեկտրահաղորդականության և հարաբերական մածուցիկության կախումը համակարգի բաղադրությունից ու ջերմաստիճանից: Չույց է տրված, որ կախված ամինի կոնցենտրացիայից էլեկտրահաղորդականության իզոթերմներն անցնում են մաքսիմումով, իսկ մածուցիկությունն անընդհատ աճում է: Ջերմաստիճանի բարձրացումից էլեկտրահաղորդականության ակտիվացման էներգիան փոքրանում է: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ ամինների և ջրի ու ՄԱՆ-ի միջև կա յուրահատուկ փոխազդեցություն:

THE ELECTROCONDUCTIVITY AND VISCOSITY OF AQUEOUS
AND AQUEOUS MICELLAR SOLUTIONS OF ANIONACTIVE
EMULSIFIERS IN PRESENCE OF SOME TERTIARY AMINES

J. D. GRIGORIAN and R. S. HAROUTYUNIAN

The dependence of the specific electroconductivity and relative viscosity of some water-amine systems on the temperature and composition of the system has been studied. It has been shown that the electroconductivity isotherms pass through a maximum, whereas the viscosity increases continuously. The activation energy of the electroconductivity decreases as the temperature rises. The data obtained show the presence of a specific interaction of amines with water and the emulsifier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. — Л., Химия, 1976, с. 137.
2. Неволин Ф. В. — ЖВХО, 1966, т. 11, № 4, с. 445.
3. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. — ВМС, 1974, т. 16Б, № 7, с. 540.
4. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, хим. и хим. технология, Ереван, Изд. ЕГУ, 1985, т. 28, № 9, с. 18.
5. Голос С. Д., Игнатенко Е. И., Сергеев Ю. Я. — ЖПХ, 1972, т. 45, № 10, с. 2224.
6. Маркарян Ш. А., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. — ЖСХ, 1978, т. 19, № 3, с. 460.
7. Крестов Г. А. — Термодинамика ионных процессов в растворах. М., Химия, 1973, с. 168.
8. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. — Колл. ж., 1982, т. 44, № 3, с. 534.
9. Брагинская Т. Г., Сибилев А. И. — ЖФХ, 1982, т. 56, № 8, с. 1929.
10. Справочник химика. Л., ГосНТИздхимлит, 1963, т. 1, с. 937, 950.
11. Арутюнян Р. С., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 10, с. 607.
12. Лурье Ю. Ю. — Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979, с. 327.
13. Эрбен-Груз Т. — Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976, с. 388, 331.
14. Равдель А. А., Игнатенко Е. И. — ЖФХ, 1974, т. 48, № 7, с. 1794.
15. Horne R. A., Courant R. A. — J. Phys. Chem., 1961, vol. 68, № 5, p. 1258.
16. Бейлерян Н. М. — Acta polymerica, 1982, Bd. 33, № 5, с. 3.9.
17. Morawetz H. — Macromolecules, 1984, vol. 17, № 9, p. 1800.