

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОГЛИЦЕРИДОВ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. АРУТЮНЯН, Т. А. КОСТАНИЯН, Р. Г. МАГАКЯН, | С. М. ГАБРИЕЛЯН |.

А. А. КОЧЕТКОВА и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Ереванский завод химических реактивов

Поступило 6 II 1987

Изучено влияние алифатических спиртов ряда метанол—деканол, хлорида натрия и сахара на поверхностную активность, адсорбционные и мицеллообразующие свойства некоторых производных моноглицерида стеариновой кислоты (ПМГСК) в системах вода—толуол и вода—бензол при 25°. Показано, что для этих ПАВ характерно наличие двух ККМ (критическая концентрация мицеллообразования). Установлено, что коллоидные свойства зависят от природы изученных добавок.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 2.

Широкое применение ПАВ в народном хозяйстве обусловлено их коллоидно-химическими свойствами. Последние во многом зависят от наличия в системе добавок различных веществ. Целью настоящей работы является исследование зависимости коллоидно-химических свойств некоторых ПМГСК в системах вода—толуол и вода—бензол от добавок хлорида натрия («х. ч.»), сахара и свежеперегнанных нормальных спиртов (метанол—дексанол). Методики экспериментов и расчетов приведены в [1].

Исследования показали, что на изотермах межфазного натяжения существуют два излома (рис. 1), чему соответствуют две ККМ [2]. Коллоидно-химические свойства в области ККМ₂ приведены в [1]. Значения ККМ₁ и других коллоидных характеристик системы приведены в табл. 1, из которой видно, что в случае ПМГСК, молекулы которых содержат полярные группы, адсорбция больше, а площадь, занимаемая одной молекулой ПМГСК в насыщенном адсорбционном слое, меньше. Эти ПМГСК значительно влияют и на межфазное натяжение (σ) (табл. 1). ККМ₁, как и другие коллоидные характеристики, зависят от природы полярных групп в молекулах ПМГСК.

Коллоидно-химические свойства зависят и от природы органической фазы (табл. 1). В зависимости от природы органической фазы изменяется степень взаимодействия между органической и водной фазами, что

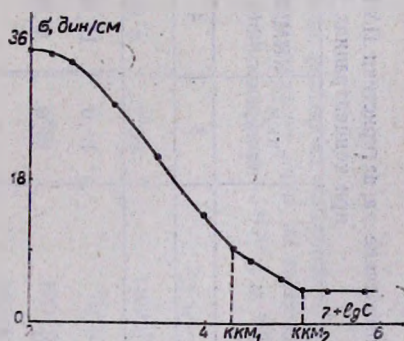


Рис. 1. Изотерма межфазного натяжения для ПМГСК № 7 в системе вода—толуол.

Коллоидно-химические характеристики ПМГСК в системе вода-толуол (I) и вода-бензол (II)
при концентрациях ПМГСК ниже ККМ₁, $t=2^\circ$

Таблица 1

№	ПМГСК	$\sigma_{\text{ККМ}}$, дин/см	ККМ $\cdot 10^3$, моль/л	$G_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$, дин $\cdot$ см ² /моль	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^{10}$, моль/см ²	$S_{\text{min}} \cdot 10^{15}$, см ²	$S \cdot 10^{-3}$, л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I								
1	RCHOH-CH ₂ OH	10,0	15,85	2,0	5,1	3,3	0,13	17,1
2	RCHOH-CH ₂ OCOCH-CH ₃ OCOCH ₃	18,0	0,79	22,3	3,2	5,1	0,17	23,2
3	RCHOH-CH ₂ OCOCH-CH ₃ Cl	27,5	4,76	1,7	2,7	5,8	0,04	18,7
4	RCHOH-CH ₂ OCOCH-CH ₂ -COOH HN-CHO	6,2	2,12	13,9	4,5	3,7	0,31	22,3
5	RCHOH-CH ₂ OCOCH ₂ C-CH ₃ -COOH / \ HCOO COOH	8,5	0,35	76,7	3,6	4,1	0,42	25,2
6	RCHOH-CH ₂ OCOCH ₂ CH ₂ COOH OCOCH ₃	6,0	0,32	93,6	6,5	2,6	1,06	25,5
7	RCHOH-CH ₂ OCOCH-CH ₃ HN-COCH ₃	9,8	1,95	13,9	35,4	2,7	0,13	20,9
8	RCHOH-CH ₂ OCOCH ₂ CHCOOH HN-COCH ₃	5,8	1,24	27,3	3,1	5,3	0,34	22,4

отражается на адсорбции ПМГСК на границе раздела фаз. Так, например, влияние изученных ПМГСК на величину σ на границе раздела фаз вода/бензол сравнительно меньше, чем в системе вода—толуол. Природа органической фазы существенно влияет на ККМ. Чем меньше полярность среды, тем легче будут ассоциироваться молекулы ПМГСК, и поэтому в системе вода—бензол ККМ₁ значительно меньше, чем в системе вода—толуол.

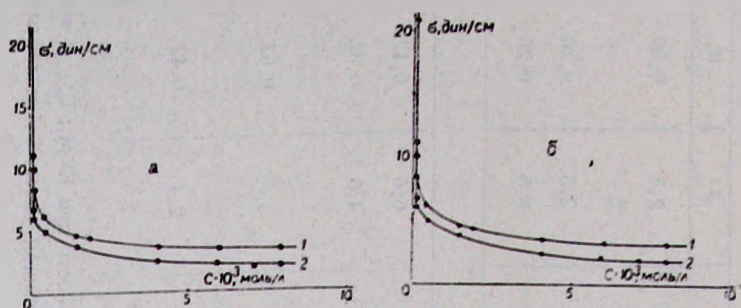


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения ПМГСК № 6 в системе вода—толуол (2) и вода—спирт (1) в присутствии NaCl (а) и сахара (б).
[NaCl] = 1⁰/₁₀; [сахар] = 5⁰/₁₀ от водной фазы.

Свойства фаз можно изменять не только меняя природу фаз, но и вводя в них различные добавки. Из данных табл. 2 и рис. 2, 3 следует,

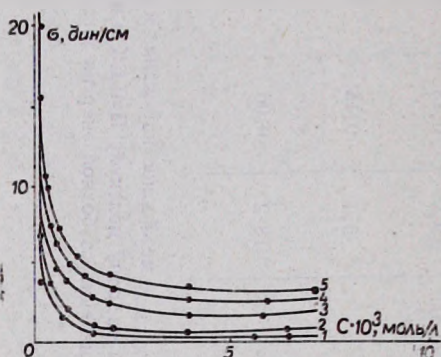


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения ПМГСК № 6 в системе вода—толуол в зависимости от природы спирта: 1—метанол, 2—этанол, 3—бутанол, 4—гексанол, 5—деканол. [спирт] = $3,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

что в присутствии хлорида натрия и сахара σ изученных систем меньше, а поверхностная активность больше, чем в их отсутствие. Сахар и NaCl водорастворимы, и мало вероятен их переход в органическую фазу. В присутствии этих добавок, по-видимому, разрушается структура воды, вследствие чего она становится более гидрофобной, и увеличивается степень взаимодействия между водной и органической фазами, что приводит к уменьшению σ . Надо учесть, что молекулы сахара, в отличие от ионов Na^+ и Cl^- , могут адсорбироваться на границе раздела фаз и совместно с молекулами ПМГСК образовывать адсорбционный слой. В таких случаях часто наблюдаются явление синергизма и усиление каких-либо свойств системы. В данном случае это выражается сравнительно большим изменением ККМ₁ и поверхностной активности (табл. 2).

С удлинением алкильного радикала в спиртах усиливаются их по-

Таблица 2

Влияние добавок на коллоидно-химические характеристики ПМГСК № 6 в системе вода/толуол (1) и вода/бензол (2) при 25°, [спирт] = $3,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [NaCl] = 1%; [сахар] = 5,5% от водной фазы

Система	σ_0^* , дин/см	$\sigma_{\text{ККМ}}$, дин/см	$\text{ККМ}_1 \cdot 10^3$, моль/л	$G_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$, дин·см ² /моль	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^{10}$, моль/см ²	$S_{\text{mic}} \cdot 10^{15}$, см ²	$S \cdot 10^{-3}$, л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
1								
Без добавок	35,7	6,0	0,32	93,9	6,5	2,6	1,06	25,5
Метанол	33,5	4,3	0,28	103,5	8,3	2,0	1,58	25,7
Этанол	32,3	4,5	0,27	101,0	8,1	2,1	1,47	25,8
Бутанол	24,1	4,8	0,20	97,1	6,9	2,4	0,89	26,6
Гексанол	20,6	6,3	0,19	75,1	6,2	2,7	0,85	26,7
Деканол	18,6	7,1	0,17	68,8	5,9	2,8	0,51	27,0
Хлорид натрия	34,8	5,8	0,20	141,8	7,3	2,3	1,93	26,6
Сахар	33,5	5,2	0,16	174,5	8,3	2,0	2,30	27,1
2								
Без добавок	34,1	9,1	0,16	151,7	5,0	3,8	0,67	27,0
Хлорид натрия	33,8	8,5	0,15	171,1	5,2	3,2	1,16	27,4
Сахар	32,2	8,3	0,04	531,1	6,1	2,7	1,35	30,3

* σ_0 — межфазное натяжение в отсутствие ПМГСК.

верхностно-активные свойства, поэтому в отсутствие ПМГСК они снижают δ в полном согласии с ожидаемым (табл. 2). Однако в присутствии ПМГСК наблюдается обратное явление (табл. 2, рис. 3). В изученных системах возможно возникновение водородных связей (или связей другого характера) между молекулами спирта и ПМГСК, что будет препятствовать переходу молекул ПМГСК из объема органической фазы в межфазный слой. С другой стороны, возможна и совместная адсорбция молекул спирта и ПМГСК на границе раздела фаз, вследствие чего часть молекул более поверхностно-активного ПМГСК будет замещаться молекулами менее поверхностно-активного спирта. Оба фактора могут привести к малому влиянию спирта на изменение σ , поэтому в ряду метанол—деканол σ увеличивается (рис. 3). Соответствующим образом изменяются и другие поверхностные характеристики изученных систем (табл. 2).

В присутствии добавок различных веществ значительно уменьшается ККМ₁ (исследования проводились только для ПМГСК № 6), что также может быть следствием как изменения свойств фаз, так и взаимодействия с молекулами ПМГСК. Спирты практически не влияют на ККМ₂, а NaCl и сахар уменьшают ее. В присутствии сахара в системе вода—бензол она равна $0,158 \cdot 10^{-3}$, а в системе вода—толуол— $1,669 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В случае NaCl ККМ₂ равна соответственно $0,710 \cdot 10^{-3}$ и $1,691 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԵԱՐԻՆԱԹԹՎԻ ՄՈՆՈԳԼԻՑԵՐԻԻ ՄԻ ԲԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԿՈԼԼՈԻԴԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Թ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԱԴԱԹՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԵԼԻԱՆ

Ա. Ա. ԿՈՉԵՏԿՈՎԱ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանոլ-դեկանոլ շարքի ալիֆատիկ սպիրտների, նատրիումի քլորիդի և շաքարի ազդեցությունը ջուր-տուրուլ և ջուր-բենզոլ համակարգերում ստեարինաթթվի մոնոգլիցերիդի մի բանի ածանցյալների մակերևութային ակտիվության, ագսորացիոն և միցելագոյացման հատկությունների վրա 25°-ում: Ցույց է տրված, որ այդ մակերևութային ակտիվ նյութերի համար բնութագրական է երկու միցելագոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիա:

THE INFLUENCE OF SOME ADDITIVES ON THE COLLOIDAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOME MONOGLYCERIDE DERIVATIVES OF STEARIC ACID

R. S. HARCUTYUNIAN, T. A. KOSTANIAN, R. H. MAGHAKIAN,

S. M. GABRIELIAN, A. A. KOCHETKOVA and N. M. BEYLERIAN

The influence of aliphatic alcohols series from methanol to decanol as well as sodium chloride and sugar on surface activity, adsorption and micelleformation properties of some monoglyceride derivatives of:

stearic acid has been studied at 298 K in water/toluene and water/benzene systems. It has been established the presence of two characteristic critical micelleformation concentrations (CMC) for those surfactants. It has been established that (CMC), and other colloid properties depend on the nature of the employed additives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Р. С., Минасян С. Г., Костанян Т. А., Габриелян С. М., Аветисян А. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 82.
2. Поверхностно-активные вещества. Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого — Л., Химия, 1979, с. 19.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 609—613 (1988 г.)

УДК 541.144.8 : 632.95

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНОВ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. П. ПИРУМЯН, А. И. МАРТИРЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ,
Дж. А. ПЕТРОСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и В. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 VI 1987

Изучена трансформация насыщенных и ненасыщенных производных пиразолонов в водной среде. Выявлены закономерности гидролиза, катализа ионами металлов переменной валентности и донными отложениями, распределения в системе *n*-октанол—вода, прямого и сенсibilизированного фотолиза, кислотно-основные свойства этих соединений.

Табл. 1, библи. ссылок 10.

В последние годы все большее внимание уделяется интенсификации прудового рыбоводства. С этой целью, в частности, ведется поиск химических соединений, оказывающих стимулирующее действие на рыб и формирование качества водной среды в рыбоводных прудах. Положительное действие оказывает группа производных пиразолонов, синтезированных на кафедре органической химии Ереванского государственного университета. Эти соединения [1] прошли токсикологическую и биологическую проверку в Азовском научно-исследовательском институте рыбного хозяйства и Институте химической физики АН СССР.

При практическом использовании этих соединений возникает вопрос об их поведении в природных условиях. Нами была изучена химическая трансформация некоторых из этих соединений в типичных процессах, которые реализуются в природных условиях [2].

Объекты исследования

В качестве объектов исследования взяты нижеследующие производные пиразолонов: