

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **66, №4, 2013** Химический журнал Армении

УДК 541.182+532.13+541.185

**ВЛИЯНИЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ВЯЗКОГО
ТЕЧЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДА**

М. Л. ЛАЧИНЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: la4inyan.mar@yandex.ru

Поступило 28 II 2013

Методом вискозиметрии изучены закономерности вязкого течения водных растворов системы цетилапиридиний бромид (ЦПБ) – никотиновая кислота (НК) при различных концентрациях компонентов и разных температурах. Рассчитан коэффициент уравнения Джонса и Дола, характеризующий взаимодействие растворенных ионов с растворителем, а также термодинамические параметры активации для вязкого течения. Установлено, что НК по отношению к воде проявляет структуроразрушающий эффект.

Рис.1, табл. 3, библиограф. ссылок 11.

Системы, содержащие поверхностно-активное вещество (ПАВ) и витамин, рассматриваются как биологические модели, что связано со специфическими свойствами компонентов [1-4]. Детальное изучение подобных систем позволит выявить характер межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворенных веществ и растворителя. В рассмотренной системе витамины действуют в основном как неэлектролиты. Как известно [5,6], неэлектролиты в водных растворах влияют на структуру растворителя (воды), проявляя себя как структуроразрушающие или структурообразующие вещества в зависимости от концентрации. Вопрос об изменениях структуры воды в присутствии добавок весьма актуален, т. к. изменения структуры воды обуславливают изменения общих физико-химических свойств многокомпонентных систем, в том числе и биологических. Однако прямое изучение изменений структуры воды сложно, и поэтому применяются подходы, в основе которых лежит изучение того или иного физико-химического явления, которое позволяет непосредственным образом получить сведения о влиянии неэлектролита на структурные изменения воды, т. е. в данной системе неэлектролит

ведет себя как структуроразрушающий агент или способствует структурообразованию. Одним из таких подходов является изучение закономерностей процесса вязкого течения в водных растворах ПАВ в присутствии неэлектролитов.

В данной работе представлены результаты изучения влияния никотиновой кислоты на закономерности процесса вязкого течения водных растворов катионного ПАВ цетилпиридиний бромида.

Экспериментальная часть

В экспериментах применялись: цетилпиридиний бромид и никотиновая кислота фирмы “Aldrich” (с.ч. > 99.5%). Вязкое течение водно-мицеллярных растворов изучалось модифицированным капиллярным вискозиметром Уббелоде [7,8]. Относительная вязкость раствора определялась по следующей формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_{p-p}}{t_p}, \quad (1)$$

где t_{p-p} и t_p – время течения раствора и растворителя, соответственно. Образцы термостатировались не менее 10 мин с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Средняя квадратичная ошибка составляла не больше 2%.

Результаты и их обсуждение

Полученные данные относительной вязкости систем ЦПБ–НК–вода обрабатывались по уравнению Джонса и Дола [5,8]:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc, \quad (2)$$

где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя, соответственно; A – константа, не зависящая от концентрации электролита, связана с электростатическим взаимодействием растворенных ионов между собой и всегда положительна. B – константа, которая определяется взаимодействием растворенных ионов с растворителем, причем в зависимости от свойств растворенного вещества и растворителя может быть как положительной, так и отрицательной [5]. Уравнение (2) можно представить следующим образом:

$$\frac{(\eta_{\text{отн}} - 1)}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c}. \quad (3)$$

Построив график зависимости $\frac{\eta_{отн} - 1}{c^{1/2}} = f(c^{1/2})$, получаем прямую линию

(рис. 1), наклон которой равен В, а точка пересечения с осью ординат определяет значение А.

По данным измерения $\eta_{отн}$ систем ЦПБ–НК–вода при различных температурах определены значения коэффициентов А и В в домицеллярных и мицеллярных областях (табл. 1 и 2).

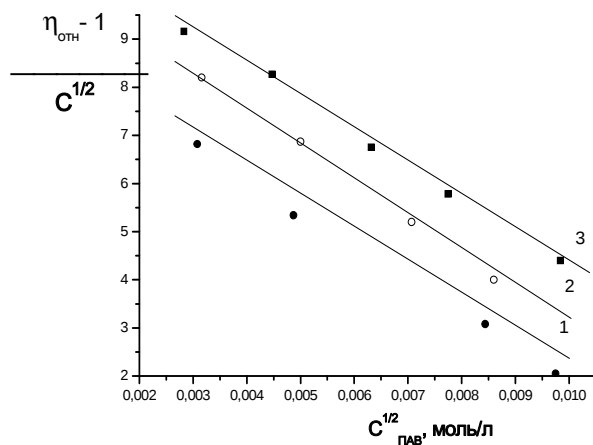


Рис. 1. Кривые зависимости $\frac{\eta_{отн} - 1}{c^{1/2}} = f(c^{1/2})$ для системы ЦПБ–НК–вода в домицеллярной области. $C_{НК}=1.0 \cdot 10^{-2}$ (1), $0.7 \cdot 10^{-2}$ (2), $0.5 \cdot 10^{-2}$ (3) моль/л. $t=25^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1

Значения А в уравнении (3) при температуре 25°C для домицеллярной (1) и мицеллярной (2) областей

$C_{НК} \cdot 10^2$, моль/л	0.5	0.7	1.0
1	3.387	3.346	3.262
2	16.902	8.880	11.205

Из данных табл. 1 следует, что, во-первых, с ростом концентрации НК в какой-то степени уменьшаются значения А; во-вторых, электростатические взаимодействия в мицеллярной системе более интенсивны, чем в домицеллярной; в-третьих, с ростом концентрации НК изменения значения А не очень существенны. Следует учесть, что присутствие НК в системе ЦПБ–вода препятствует электростатическому взаимодействию между ионами, образующимися при диссоциации молекул ЦПБ. По-видимому, это является одной из причин увеличения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в присутствии НК (в отсутствие НК $KKM_{ЦПБ}=7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в присутствии НК $KKM_{ЦПБ}=8.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). В мицелляр-

ной системе силы электростатического взаимодействия гораздо сильнее, чем в домицеллярной [9], о чем свидетельствуют значения А (табл. 1).

Таблица 2

Значения В (дм³/моль) системы ЦПБ –НК–вода для домицеллярной (1) и мицеллярной областей (2) ЦПБ при разных температурах и значениях концентрации НК

С _{нк} *10 ² , моль/л	В, дм ³ /моль							
	25°С		30°С		40°С		45°С	
	1	2	1	2	1	2	1	2
0	1.39	2.79	0.92	2.01	0.48	-2.54	-0.86	-3.05
0.5	-4.21	-3.22	-3.90	-2.81	-3.02	-2.45	-2.49	-2.31
0.7	-3.54	-2.78	-2.81	-2.52	-2.75	-1.84	-1.07	-1.27
1.0	-2.53	-1.94	-2.40	-1.73	-2.23	-1.49	-0.81	-0.69

Вязкость растворов электролитов складывается из следующих компонентов [5, 10]:

$$\eta = \eta_0 + \eta_{\text{э}} + \eta_{\text{ор.}} + \eta_{\text{стр.}} + \eta_{\text{эл.ст}}, \quad (4)$$

где η_0 – вязкость растворителя; $\eta_{\text{э}}$ – описывает возрастание вязкости в зависимости от размера и формы ионов и всегда положительна; $\eta_{\text{ор}}$ – ориентационный компонент, который возникает вследствие ориентации полярных молекул растворителя в электрическом поле ионов и приводит к возрастанию вязкости; $\eta_{\text{стр}}$ – структурный компонент, описывающий уменьшение вязкости вследствие разрушения структуры растворителя; $\eta_{\text{эл.ст.}}$ – описывает возрастание вязкости вследствие электростатического взаимодействия между ионами. Подставляя выражение (4) в (3) и учитывая, что коэффициент А соответствует электростатическому взаимодействию между ионами, получим:

$$\eta_{\text{э}} + \eta_{\text{ор.}} + \eta_{\text{стр.}} = \eta_0 B C. \quad (5)$$

Следовательно, знак В будет зависеть от двух соперничающих факторов: если $\eta_{\text{ор}} + \eta_{\text{э}} > \eta_{\text{стр}}$, то это приведет к большой положительной величине В; если же $\eta_{\text{ор}} + \eta_{\text{э}} < \eta_{\text{стр}}$, то значения В будут отрицательными [5]. Из данных табл. 2 следует, что в отсутствие НК с повышением температуры начинает превалировать $\eta_{\text{стр}}$ по отношению $\eta_{\text{ор}} + \eta_{\text{э}}$, и В принимает отрицательные значения. Введение в систему ЦПБ–вода НК, по-видимому, приводит к разрушению структуры воды ($\eta_{\text{ор}} + \eta_{\text{э}} < \eta_{\text{стр}}$), и поэтому в присутствии НК В имеет только отрицательные значения.

Из данных приведенных в табл. 2 следует, что значения В в домицеллярной области ЦПБ и при низких температурах в мицеллярной области ЦПБ проходят через минимум. В растворах, содержащих большие ионы, компонент η_{Σ} (эффект Эйнштейна) играет важнейшую роль. Вклад η_{Σ} в вязкость раствора положителен, и этот компонент приводит к росту общей вязкости системы [5, с.151].

При определенных концентрациях электролита и при определенных условиях вклад компонента η_{Σ} становится значительным. В результате вследствие конкуренции обратно действующих факторов ($\eta_{op} + \eta_{\Sigma}$ и $\eta_{стр}$) значения коэффициента В в зависимости от концентрации добавок (в данном случае НК) проходят через минимум.

Основываясь на величине коэффициента В и пользуясь теорией переходного состояния [11], рассчитаны энергия активации ($\Delta\mu_2^{0\neq}$), энтальпия активации ($\Delta H_2^{0\neq}$) и энтропия активации ($\Delta S_2^{0\neq}$) для вязкого течения. Известно [11], что

$$\eta_{отн} = k \exp\left(\frac{\Delta\mu_1^{0\neq}}{RT}\right), \quad (6)$$

где $\Delta\mu_1^{0\neq}$ – свободная энергия активации, приходящая на каждый моль растворителя. Связь между $\Delta\mu_1^{0\neq}$ и свободной энергией активации вязкого течения ($\Delta\mu_2^{0\neq}$) приводится в уравнении (7):

$$B = \frac{(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0)}{1000} + \frac{\bar{V}_1^0}{1000} \cdot \frac{(\Delta\mu_2^{0\neq} - \Delta\mu_1^{0\neq})}{RT}, \quad (7)$$

где $\bar{V}_1^0$ и $\bar{V}_2^0$ – парциальные мольные объемы растворителя и раствора.

Таблица 3

**Активационные параметры вязкого течения для систем ЦПБ–НК–вода
в домицеллярной (1) и мицеллярной (2) областях ЦПБ**

$C_{нк} \cdot 10^2, \text{ моль/л}$	$\Delta\mu_2^{0\neq}, \text{ кДж/моль}$		$\Delta H_2^{0\neq}, \text{ кДж/моль}$		$T\Delta S_2^{0\neq}, \text{ кДж/моль}$	
	1	2	1	2	1	2
0.5	2497.2	1834.5	3982.1	3078.3	1484.9	1243.8
0.7	3148.7	2374.8	4027.1	3626.5	878.4	1251.7
1.0	3902.2	2805.1	4293.2	4115.2	391.0	1310.1

Из графика зависимости $\ln \eta_{отн} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ определяется $\Delta\mu_1^{0\neq}$, и с помощью уравнения (7) рассчитываются значения $\Delta\mu_2^{0\neq}$, а на их основании – значения $\Delta H_2^{0\neq}$ и $\Delta S_2^{0\neq}$. Полученные данные приведены в табл. 3, из которой следует, что

значения $\Delta H_2^{o\neq}$ и $T\Delta S_2^{o\neq}$ положительны и в домицеллярной, и в мицеллярной областях. Предположительно, это является результатом формальной большой плотности заряда на поверхности мицеллы [9].

ՆԻԿՈՏԻՆԱԹՐՈՎԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԵՏԻԼՊԻՐԻԴԻՆԻՍԻՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹԻ ՄԱՇՈՒՑԻԿԱԶՈՍՈՒՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՎՐԱ

Մ. Լ. ԼԱԶԻՆՅԱՆ

Մածուցիկաչափման եղանակով որոշվել է ցետիլպիրիդինիումի բրոմիդ-նիկոտինաթթու համակարգի ջրային լուծույթների մածուցիկահոսման օրինաչափությունները բաղադրիչների տարբեր կոնցենտրացիաների և տարբեր ջերմաստիճանների պայմաններում: Հաշվարկվել են լուծույթում գտնվող իոնների միջև և այդ իոնների ու լուծիչի փոխազդեցությունը բնութագրող Ջոնս-Դոլի հավասարման հաստատունները և մածուցիկահոսման գործընթացի ակտիվացման թերմոդինամիկական պարամետրերը: Հաստատված է, որ նիկոտինաթթուն ջրի նկատմամբ ցուցաբերում է կառուցվածքաքանդող ազդեցություն:

INFLUENCE OF NICOTINIC ACID ON VISCOUS FLOW PROCESS OF AQUEOUS SOLUTION OF CETYLPYRIDINIUM BROMIDE

M. L. LACHINYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan 0025, Yerevan, Armenia
E-mail: la4inyan.mar@yandex.ru

The relative viscosity of cetylpyridinium bromide-nicotinic acid-water systems was determined by viscometric method at different concentrations of components and at different temperatures. Systems, which contain surfactants and vitamin, are considered to be biological models. The detailed study of such systems makes possible to discover the character of intermolecular interactions between molecules of components and a solvent.

The coefficient of Jones-Dole equation (B-coefficient), which characterizes the ions-solvent interaction, was calculated. B-coefficient, depending on the properties of solute and solvent, can be either positive or negative. If the orientation of solvent polar molecules is dominant, the values of B-coefficient will be positive. If the structural changes of solvent are dominant, the values of B-coefficient will be negative. In the absence of nicotinic acid the values of B-coefficients become negative with the increase of temperature. In the presence of nicotinic acid the values of B-coefficients of studied systems are only negative due to destruction of water structure as a result of contribution of nicotinic acid to CPBr-water system. The values of B-coefficient in pre-micellar region of CPBr and in micellar region of CPBr at low temperatures are passed through minimum. In the systems, which contain large ions, the effect of Einstein has an important role. Due to two oppositely acting factors (effect of Einstein and effect of structure breaking) the values of B-coefficient pass through minimum depending on concentration of nicotinic acid.

Based on the values of B-coefficients and transition state theory the energy of activation, enthalpy of activation and entropy of activation for viscoflow processes were calculated. It was suggested that the behavior of activation parameters was a result of formal large density of the charge on the surface of micellae.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Roy M., Das R., Bhattacharjee A.* // Russian Journal of Physical Chemistry A., 2010, v. 84, №18, p. 2201.
- [2] *Bamipal T., Singh F., Bampal P., Singh V.* // Thermochimica Acta, 2013, v. 553, p. 31.
- [3] *Darch M., Narkiewicz-Michalek J., Sicnkiewicz A., Szymula M., Bravo-Diaz C.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2011, v. 379, p. 79.
- [4] *Kundu A, Kishore N.* // Journal of Solution Chemistry, 2003, v. 32, p. 703.
- [5] *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976.
- [6] *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // Коллоидный журнал, 1982, т. 44, №3, с.534.
- [7] *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова Н.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., АН СССР, 1963.
- [8] *Арутюнян Л.Р.* Автореф.дисс. "Физико-химические особенности водно-сульфоксидных растворов поверхностно-активных веществ" канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 2008, с. 86.
- [9] *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1981.
- [10] *Stokes R.H., Mills R.* Viscosity of Electrolytes and Related Properties, Oxford, 1965, p. 59.
- [11] *Feakins D., Freemantle D., Lawrence K.G.* // Journal of Chemical Society Faraday Transition, 1974, v. 170, p. 795.