

УДК 532.7:546.21+546.212+661.185.1

О РАСТВОРИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

П.Г.Багдасарян
кафедра химии

Водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко применяются в различных технологических процессах, в частности, в эмульсионной полимеризации [1,2]. Эмульсионная полимеризация (ЭП) является важным методом получения синтетических полимеров, так как позволяет получать высокомолекулярные материалы с уникальными эксплуатационными характеристиками. Концентрации ПАВ, применяемые в эмульсионном методе получения полимеров, а также в других технологических процессах, как правило, значительно превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Радикальная полимеризация очень чувствительна к наличию кислорода в полимеризационной системе. Влияние кислорода на процесс радикальной полимеризации носит сложный характер. В большинстве случаев молекулярный кислород является ингибитором радикального процесса, но в некоторых случаях приводит к увеличению скорости реакции инициирования полимеризационного процесса [2-4].

Учитывая важную роль кислорода в процессе радикальной полимеризации и то, что в ЭП дисперсионной средой является вода, изучение растворимости молекулярного кислорода в водных растворах ПАВ является весьма актуальным как с научной, так и с практической точки зрения.

Экспериментальная часть

Для количественного определения кислорода в воде и в водных растворах ПАВ был использован полярографический метод анализа [5]. Измерения проводили на полярографе марки ПУ-1 в режиме классической полярографии с равномерной разверткой потенциала со скоростью 7 мВ/сек. В качестве фоновой электролита использовался 0,1 м раствор нитрата аммония. Количество исследуемого раствора составляло 5 мл, количество раствора фоновой электролита – 0,5 мл. Анализ проводился в кюветах Новака емкостью ~15 мл.

В качестве ПАВ использованы анионоактивные соединения – сульфонов (натрий алкилбензолсульфонат $C_nH_{2p+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n=12-18$) и эмульгатор смешанной природы – С-10, представляющий собой продукт сульфирования ОП-10 (моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимер-дистиллята $C_nH_{2p+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, где $m=10-12$, $n=8-10$). Из органических соединений использованы винилацетат (ВА), бутилакрилат (БА) и стирол (Ст), которые очищались по стандартным методикам. В качестве инертного газа использован аргон особой чистоты с содержанием кислорода не более 0,0005%.

Растворимость кислорода в органических растворителях превышает его растворимость в воде [6]. Природа растворителя влияет на величину равновесной растворимости кислорода и достигает максимальных значений для этилового спирта и ацетона. Уменьшение растворимости кислорода в воде может быть обусловлена очень плотной упаковкой молекул воды вследствие образования водородных связей [7].

Учитывая, что молекулы ПАВ содержат достаточно длинную гидрофобную углеводородную цепь, можно предположить увеличение растворимости молекулярного кислорода в водных растворах ПАВ. Кучер с сотр. [8,9] изучая растворимость кислорода в водных растворах ПАВ показал, что в присутствии ПАВ значительно повышается начальная скорость растворения и величина равновесной растворимости кислорода в воде.

Использованные нами водные растворы ПАВ имели концентрацию эмульгатора, значительно превышающую ККМ. Поэтому эмульгатор находится в растворе в виде мицелл сферической формы. Как известно мицеллообразование является самопроизвольным процессом, приводящим к перестройке структуры воды и увеличению энтропии системы [10]. Углеводородная часть молекулы ПАВ составляет ядро мицеллы, которую

можно представить как жидкую углеводородную фазу с очень рыхлой упаковкой молекул. Подобная структура углеводородной фазы должна являться хорошим растворителем кислорода.

Интересно отметить, что повышение температуры практически не влияет на скорость и предельные значения растворимости кислорода в водных растворах ПАВ.

Полярнографическое изучение зависимости количества растворенного кислорода от концентрации сульфонола показало (рис.1), что существенного увеличения растворимости кислорода не происходит. По-видимому, это обусловлено особенностями адсорбции молекул ПАВ на поверхности ртутной капли, так как скорость адсорбции молекул ПАВ может превышать скорость образования ртутной капли [5]. Экстремальная зависимость в области ККМ указывает на некоторое изменение механизма адсорбции молекул ПАВ на поверхности ртутной капли, связанное с изменением структуры раствора эмульгатора. Дальнейшее уменьшение количества растворенного кислорода, по-видимому, обусловлено тем, что на поверхности ртутной капли адсорбируются как молекулы ПАВ, так и мицеллы. Как видно из табл.1 (полярнограммы 1,2) адсорбция молекул сульфонола на поверхности ртутной капли приводит к резкому увеличению $\frac{1}{2}$ потенциала восстановления кислорода, что связано с возникновением структурно-механического барьера на диффузионном пути молекул кислорода из раствора к ртутной капле.

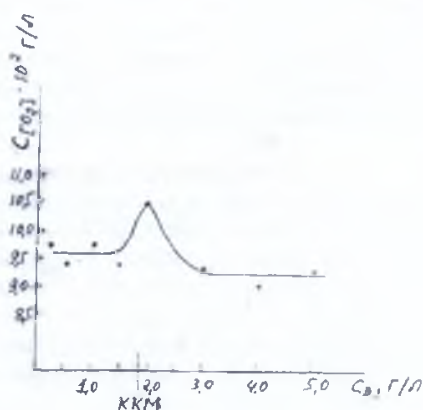


Рис. 1

Зависимость количества растворенного в водном растворе сульфонола кислорода от концентрации эмульгатора

Из данных по зависимости количества растворенного кислорода в растворах сульфонола с различной концентрацией (рис.1) вытекает и то важное обстоятельство, что кислород, содержащийся в мицеллах эмульгатора с большим трудом диффундирует из мицелл в водную фазу и, следовательно, не может быть определен полярнографически. Наиболее вероятным местом локализации кислорода, по-видимому, является ядро мицелл.

Для определения кислорода, находящегося в мицеллах эмульгатора необходимо либо привести мицеллы в сильно разрыхленное состояние, либо полностью разрушить их. Для разрушения мицелл нами был использован этиловый спирт, вводимый в раствор ПАВ. Выбор этилового спирта определяется тем, что он хорошо растворяется в воде и является хорошим растворителем ПАВ и кислорода. О том, что этиловый спирт приводит к разрушению мицелл свидетельствует незначительное изменение $\frac{1}{2}$ потенциала восстановления кислорода после введения 2-х и более мл спирта к 5мл анализируемого раствора и постоянство определяемого кислорода (табл.2).

Нами был изучен также процесс растворения кислорода в мицеллах ПАВ, с солюбилизованными мономерами. ВА, БА и Ст солюбилизовались в водном растворе

сульфонола ($C_{\Sigma}=2,5$ г/л), после чего насыщались кислородом до состояния равновесной растворимости в течение 12 час. Как видно (табл. 1, полярограммы 1,4,6,8) количество растворенного в солиобилизатах мономеров кислорода значительно превышает растворимость его в дистиллированной воде и в растворе сульфонола той же концентрации. Введение этилового спирта приводит к увеличению концентрации определяемого кислорода, причем увеличение количества определяемого кислорода наиболее сильно проявляется для стирола (табл. 1, полярограммы 5,7,9). Полученные результаты указывают на то, что солиобилизаты мономеров являются хорошим растворителем молекулярного кислорода, а возможность полярографического определения кислорода, растворенного в солиобилизатах мономеров показывает, что солиобилизация углеводородов сопровождается разрыхлением мицелл. Разрыхление мицелл приводит к облегчению процесса диффузии кислорода из мицелл в водную фазу и обратно.

Из данных (табл.1) видно, что степень разрыхления мицелл зависит от полярности солюбилизованного мономера и может быть разложена в следующей последовательности ВА>БА>Ст. Это приводит к тому, что равновесная концентрация растворенного в солюбилизаторе молекулярного кислорода является наименьшей для ВА и возрастает с уменьшением полярности мономера. Добавление этилового спирта к солюбилизаторам приводит к значительному

Таблица 1

Полярографические параметры и растворимость кислорода в растворах эмульгаторов и солюбилизатах углеводов

Условия	Г волна		Концентрация кислорода, г/л·10 ²
	-Е/2, В	1. мм	
1. Дистиллированная вода, насыщенная кислородом. у=2	0,17		4,34
2. -II-. Непосредственно перед анализом добавлен сульфанола(Сэ=1г/л); у=2	0,70	34	4,34
3. Раствор сульфанола(Сэ=2,5г/л), насыщенный кислородом; у=2	0,69	76	9,64
4. Солюбилизат БА в растворе сульфанола(Сэ=2,5г/л), насыщенный кислородом; у=2	0,80	95	12,13
5. -II-. Добавлено 2мл обескислороженного этилового спирта; у=2	0,81	83	14,41
6. Солюбилизат БА в растворе сульфанола (Сэ=2,5г/л), насыщенный кислородом; у=2	0,95	138	17,62
7. -II-. Добавлено 2мл обескислороженного этилового спирта; у=2	0,77	113	19,62
8. Солюбилизат Ст в растворе сульфанола (Сэ=2,5г/л), насыщенный кислородом; у=2	0,87	128	16,342
9. -II-. Добавлено 2мл обескислороженного этилового спирта; у=2	0,60	100	18,895

Примечание: γ -коэффициент усиления по току

Таблица 2

Влияние этилового спирта на определяемую концентрацию кислорода в 3%-ном растворе сульфанола и С-10(1:1)

I водна		Этиловый спирт, мл	Концентрация кислорода. г/л·10 ²
-Е/з, В	I. мм		
0,55	50	—	6,3338
0,51	48	1	7,3541
0,48	53	2	9,0675
0,47	47	3	9,0011

разрыхлению или к полному разрушению мицелл, в результате чего определяемая полярографически концентрация кислорода значительно увеличивается и, по-видимому, соответствует величине равновесной растворимости.

Выводы

1. Увеличение растворимости молекулярного кислорода в водных растворах ПАВ обусловлено его локализацией в ядре мицелл.
2. Солюбилизация органических соединений мицеллами эмульгатора приводит к их разрыхлению. При этом степень разрыхления мицелл увеличивается с увеличением полярности органического соединения.
3. Солюбилизаты органических соединений являются хорошим растворителем молекулярного кислорода.

Ամփոփում

Աշխատանքում ուսումնասիրված է ՄԱՆ-նրի ջրային լուծույթներում թթվածնի լուծելիությունը: Ցույց է տրված, որ թթվածնի լուծելիությունը էմուլգատորի միջնիներում և մոնոմերների սոլյուբիլիզատներում զգալիորեն գերազանցում է ջրում նրա լուծելիությանը: Էմուլգատորի միջնիներում թթվածնի ալոպիսի տեղայնացումը կարող է լուրջ ազդեցություն ունենալ տարբեր տեխնոլոգիական պրոցեսների վրա, ինչպես օրինակ, ՄԱՆ-նրի ջրային լուծույթների օգտագործման ժամանակ էմուլսիոն պրոցեսների վրա:

Резюме

В работе изучена растворимость молекулярного кислорода в водных растворах ПАВ. Показано, что растворимость кислорода в мицеллах эмульгатора и в солюбилизатах мономеров значительно превышает его растворимость в воде. Подобная локализация кислорода в мицеллах эмульгатора может оказывать серьезное влияние на различные технологические процессы как, например, ЭП при применении водных растворов ПАВ.

Լիտերատուրա

1. А.А. Абрамзон, Л.Е. Боброва, Л.П. Зайченко и др., Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник./ Под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. - Л.: Химия, 1984, - 239 с.
2. В.И. Елисеева, С.С. Иванчев, С.И. Кучанов, А.В. Лебедев, Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, М., Химия, 1976, - 239 с.
3. Реакции в полимерных системах./ Под. Ред. С.С. Иванчева., Л., Химия, 1987, 304 с.
4. В.А. Попов, М.М. Опарина, Роль кислорода в радикальных процессах, В сб. «Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров», Горький: ГГУ, 1983, с.3-7.
5. А.М. Бонд, Полярографические методы в аналитической химии, М., Химия, 1983, 328 с.
6. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Л., Химия, 1982, 592 с.
7. Д.А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, Л., Химия, 1984, 368 с.
8. Р.В. Кучер, В.И. Карбан, Химические реакции в эмульсиях., Киев, Наукова Думка, 1979, 142 с.
9. Р.В. Кучер, М.А. Ковбуз, Особенности солюбилизации молекулярного кислорода в растворах ПАВ, Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, Часть III. Ташкент, 1983, с.46-47.
10. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии./ Под ред. К. Миттеля. - М., Мир, 1980, 598 с.