

УДК 541.182+661.185

ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ–ДИМЕТИЛАМИНОЭТАНОЛ НА
МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ
В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Р. П. МХИТАРЯН*

Кафедра неорганической химии ЕГУ, Армения

Различными физико-химическими методами изучено влияние компонентов иницирующей системы персульфат калия (ПК)–диметиламиноэтанол (ДМАЭ) на мицеллообразование пентадецилсульфоната натрия (ПДСН). Показано, что под действием этих веществ критическая концентрация мицеллообразования уменьшается. По изменению плотности обсуждаются межмолекулярные взаимодействия в системе ПДСН–вода–ДМАЭ (ПК).

Ключевые слова: персульфат калия, диметиламиноэтанол, критическая концентрация мицеллообразования.

Введение. Система персульфата калия (ПК)–диметиламиноэтанол (ДМАЭ) является эффективным инициатором для низкотемпературной эмульсионной и суспензионной полимеризации [1, 2]. Авторами в [3] показано, что ионогенные и неионогенные эмульгаторы, в частности пентадецилсульфонат натрия (ПДСН), не влияют на эффективную энергию активации реакции ПК+диметиламиноспирты. Они увеличивают скорость реакции за счет увеличения предэкспоненты. Поскольку эмульсионную и суспензионную полимеризации проводят в присутствии стабилизаторов-эмульгаторов, то представляет интерес выяснить влияние ДМАЭ и ПК на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ) эмульгатора ПДСН.

Изучалось также влияние сульфата калия на ККМ для выяснения сравнительного действия анионов персульфата и сульфата.

Материалы и методы. В работе использовали персульфат калия ($K_2S_2O_8$) со степенью чистоты 99,9%; сульфат калия марки х.ч.; диметиламиноэтанол марки х.ч. после перегонки; степень преломления $n=1,4410$. В качестве эмульгатора использовали $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (ПДСН). Растворы готовились на дистиллированной воде.

* E-mail: r.mchitaryan@ysu.am

В исследованиях использовались следующие физические методы:

а) *колебательно-резонансный метод*. Плотность раствора определялась денсиметром марки ДМА-4500 [4], который дает информацию о взаимодействии между молекулами растворителя и растворенными веществами с точностью $\pm(5 \cdot 10^{-5}) \text{ г/см}^3$;

б) *электрохимический метод*. Для измерения удельной электропроводности (K) водных растворов использовался измеритель AQUA LYTIC ALCO;

в) измерение поверхностного натяжения системы *методом максимального давления в пузырьке* на приборе Ребиндера [5].

Результаты и обсуждение. Исследования показали, что ДМАЭ в концентрационном интервале 0,005–0,04 моль/л уменьшает величину ККМ ПДСН (рис. 1). Колебательно-резонансным методом показано, что между молекулами ДМАЭ и ПДСН происходит взаимодействие, которое увеличивается, особенно после мицеллообразования.

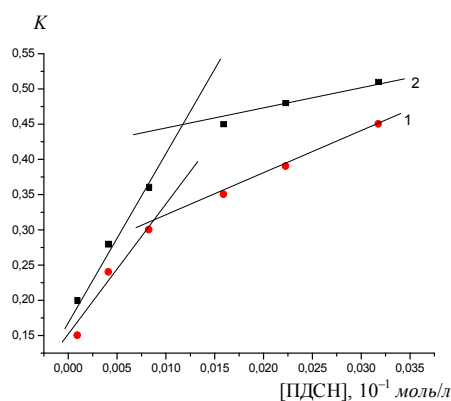


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от [ПДСН] в присутствии ДМАЭ: [ДМАЭ]=0,005 моль/л (1); 0,04 моль/л (2). $T=293 \text{ К}$.

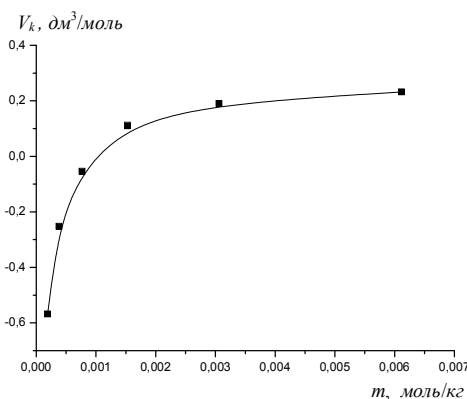


Рис. 2. Зависимость кажущегося молярного объема от концентрации ПДСН в присутствии [ДМАЭ]=0,04 моль/л. $T=293 \text{ К}$.

Методом денсиметрии определена плотность раствора (ρ), на основании чего рассчитаны кажущиеся молярные объемы (V_k) [4]:

$$V_k = \frac{(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M}{\rho},$$

где M – молекулярный вес растворенного вещества; ρ и ρ_0 – значения плотности раствора и растворителя соответственно; m – молярная концентрация ПДСН (табл. 1, рис. 2).

Как видно из рисунка, при очень разбавленном интервале (до 10^{-3} моль/кг) система становится более компактной и кажущиеся молярные объемы принимают отрицательные значения. Это значит, что в растворе имеется своеобразное межмолекулярное взаимодействие. Присутствие ДМАЭ приводит к разрушению некоторых водородных связей. Их число зависит от размеров неэлектролита и разветвленности неполярных групп.

Таблица 1

Значение плотности и кажущегося молярного объема системы ПДСН–вода–ДМАЭ, $T=293\text{ K}$

| $\rho, \text{ г/см}^3$ | $m, 10^{-3} \text{ моль/кг}$ | $V_k, \text{ дм}^3/\text{моль}$ |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 0,99765 | 6,11 | 0,231693 |
| 0,99748 | 3,052 | 0,190452 |
| 0,99739 | 1,525 | 0,111281 |
| 0,99735 | 0,762 | -0,05365 |
| 0,99728 | 0,381 | -0,25159 |
| 0,99723 | 0,191 | -0,56831 |

Денсиметрическим методом показано, что при температуре 293 K между молекулами ПК и ПДСН происходит межмолекулярное взаимодействие (рис. 3). Как видно из рисунка, плотность раствора увеличивается, что

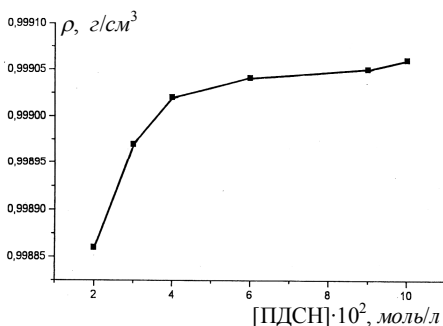


Рис. 3. Зависимость плотности раствора от [ПДСН] в присутствии $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0,0025 \text{ моль/л}$, $T = 293 \text{ K}$.

говорит о том, что раствор становится более компактным. Межмолекулярное взаимодействие приводит к уменьшению ККМ под действием применяемых электролитов (табл. 2).

Тот факт, что при одинаковых концентрациях персульфата и сульфата калия последний больше понижает ККМ, можно объяснить тем, что плотность заряда иона сульфата больше, чем иона персульфата. Кочевым [6] показано, что присутствие индифферентного электролита приводит к разрушению гидратного

слоя ПАВ, которое и способствует уменьшению ККМ ПДСН. Установлено, что присутствие индифферентного электролита приводит к увеличению поверхностного натяжения и удельной электропроводности изучаемой системы. Повышение температуры приводит к незначительному увеличению ККМ ПДСН, что объясняется увеличением внутренней энергии системы с увеличением подвижности молекул, а также молекулярно-растворенным количеством ПДСН в воде, приводящем к затруднению мицеллообразования.

Методом Фраама определена степень диссоциации (α) ПДСН в системах ПДСН– $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ –вода, ПДСН– K_2SO_4 –вода и ПДСН–ДМАЭ–вода по уравнению $\alpha = S_2 / S_1$, где S_1 и S_2 – величины тангенсов углов наклона кривых на изотермах удельной электропроводности ниже и выше ККМ соответственно [7].

Таблица 2

Значения степени диссоциации и ККМ исследуемых систем

| Вещества | ПДСН | ПДСН– $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | ПДСН– K_2SO_4 | ПДСН–вода–ДМАЭ | |
|-------------|--------|--|-------------------------------|----------------|-------------|
| | | | | 0,005 моль/л | 0,04 моль/л |
| α | 0,72 | 0,083 | 0,2 | 0,23 | 0,14 |
| ККМ, моль/л | 0,0018 | 0,0015 | 0,0012 | 0,00075 | 0,0013 |

Экспериментально определенные значения степени диссоциации показывают, что в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, K_2SO_4 и диметиламиноэтанола диссо-

циация ПДСН уменьшается (табл. 2). Здесь диссоциация ПАВ зависит как от природы растворителя, так и от специфических свойств растворенного вещества. В присутствии вышеуказанных веществ диссоциация подавляется, что, в свою очередь, способствует мицеллообразованию.

Поступила 16.02.2012

ЛИТЕРАТУРА

1. Гукасян Т.Т., Мхитарян Р.П., Бейлерян Н.М. // Арм. хим. журнал, 1979, т. 32, № 5, с. 340.
2. Мхитарян Р.П., Гукасян Т.Т., Ерицян М.Л., Бейлерян Н.М. // Арм. хим. журнал, 1987, т. 40, № 11, с. 719.
3. Гукасян Т.Т., Мхитарян Р.П., Бейлерян Н.М. // Ученые записки ЕГУ, 1977, № 3, с. 69.
4. Shen J.L., Li Z.F. // J. Chem. Thermodynamics, 2000, v. 32, № 6, p. 805–819.
5. Айвазян Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973.
6. Кочнев И.Н. // Журнал строительной химии, 1973, № 14, с. 362.
7. Gharb H., Palepu R., Bloor D.M. // Langmuir, 1992, v. 8, p. 782–787.

Ռ. Պ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

ՎԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈԼ ՀԱՐՈՒՑՈՂ
ՀԱՄԱՎԱՐԳԻ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՄԻՑԵԼԱԳՈՅԱՑՄԱՆ
ՎՐԱ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ամփոփում

Տարբեր ֆիզիկաքիմիական մեթոդներով ուսումնասիրվել է հարուցող համակարգ կալիումի պերսուլֆատ (ՊԿ)–դիմեթիլամինաէթանոլ (ԴՄԱԷ) բաղադրիչների ազդեցությունը նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի (ՊԴՍ) միցելազոյացման վրա:

Ցույց է տրվել, որ այդ նյութերի ազդեցությամբ միցելազոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիան փոքրանում է: ՊԴՍ–ջուր–ԴՄԱԷ համա-կարգի խտության փոփոխությամբ քննարկվում է միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը:

R. P. MKHITARYAN

INFLUENCE OF POTASSIUM PERSULFATE–
–DIMETHYLAMINOETHANOL INITIATING SYSTEM COMPONENTS ON
NATRIUM PENTADECYLSULFONATE MICELLE FORMATION IN
AQUEOUS MEDIUM

Summary

Influence of components of potassium persulfate (PP)–dimethylaminoethanol (DMAE) initiating system on sodium pentadecylsulfonate (PDSN) micelle formation has been studied using various physico-chemical methods.

It has been shown that under the influence of compounds the critical concentration of micelle formation decreases. Intermolecular interactions in PDSN–H₂O–DMAE (PP) system has been discussed on the base of density changes.