

УДК 541.183

Л. В. ДИХТИЕВСКАЯ

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ФТОРИРОВАННЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ*(Представлено членом-корреспондентом Ф. Ф. Можейко)**Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск**Поступило 01.12.2014*

Введение. Солюбилизация, или коллоидное растворение олеофильных органических соединений в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) является основой многих технологических и биологических процессов. Поэтому этот процесс и сопутствующие ему явления составляют предмет серьезного и систематического изучения [1–4]. Солюбилизации в системах, включающих в качестве одного из компонентов фторуглеродное соединение, уделено недостаточно внимания [5–7]. Хотя эти вопросы интересны как в научном, так и практическом плане в связи с развитием мицеллярного катализа, эмульсионной полимеризации и др.

Цель работы – исследование солюбилизации перфторированных ароматических и алифатических соединений и их нефторированных аналогов в водных растворах ионогенных углеводородных и фторуглеродных ПАВ.

Материалы и методы исследования. В качестве солюбилизаторов использованы органические жидкости: бензол (C_6H_6), октан (C_8H_{18}) и их фторированные аналоги – перфторбензол (C_6F_6), перфтороктан (C_8F_{18}). В качестве солюбилизаторов (коллоидных растворителей) использованы анионоактивные ПАВ – натриевые соли алифатических кислот (гептановой, нонановой, лауриновой, олеиновой) и перфторалифатических кислот (перфторгептановой, перфторнонановой, перфторлауриновой). В качестве катионоактивных ПАВ – додециламмония гидрохлорид, гексадецилтриметиламмония бромид и гептадекафтордецилметилдиэтилоламмония иодид.

Коллоидную растворимость олеофильных органических жидкостей в водных растворах ПАВ определяли рефрактометрическим методом, основанном на правиле аддитивности удельной рефракции компонентов системы [8]. При солюбилизации углеводородных жидкостей, имеющих более высокий показатель преломления (n), чем вода и водные растворы ПАВ, наблюдается увеличение n системы. Но растворение фторуглеродных жидкостей, показатель преломления которых ниже, чем у воды, приводит к обратному эффекту – уменьшению n системы. Измерения показателя преломления проводили на рефрактометре ИРФ-23, снабженном источником света с ртутно-натровой лампой. Абсолютная ошибка в определении n составляет $(1-2) \cdot 10^{-5}$.

Рефрактометрические исследования солюбилизации проведены в изотермических условиях при 20 °С. Водный раствор ПАВ с органической жидкостью, взятой в заведомо большем (на 10–20 %) количестве, чем нужно для насыщения, встряхивали в течение 20 мин и затем выдерживали до установления равновесия. Продолжительность выдержки определяли по зависимости n от времени. Система считалась равновесной, если ее показатель преломления не изменялся во времени. В наших опытах системы выдерживались большее время, чем требуется для насыщения, что обеспечивало заведомо равновесные значения коллоидной растворимости.

Результаты рефрактометрических измерений представлены в виде зависимостей удельной растворимости, выраженной в граммах солюбилизатора на 100 мл раствора ПАВ и молярной солюбилизации, выраженной в молях солюбилизатора на моль мицеллярного ПАВ (рис. 1–4).

При рассмотрении солюбилизации неполярных углеводородных (бензол, октан) и фторуглеродных (перфторбензол, перфтороктан) соединений в растворах углеводородных ПАВ анионного (рис. 1) и катионного типов (рис. 2) можно отметить следующие особенности. В растворах исследованных углеводородных ПАВ наблюдается достаточно высокая растворимость углеводородных солюбилизатов. Например, в мицеллярных растворах лаурата натрия солюбилизуются 1 моль бензола, а в растворах додециламмония гидрохлорида – 2 моля бензола на моль мицеллярного ПАВ. Исследование систем, содержащих фторированный солюбилизат, в частности, перфторбензол, показывает, что в растворах низших членов гомологического ряда – гептаноате и нонаноате натрия перфторбензол не солюбилизуется, но в растворах типичных мылоподобных ПАВ с числом атомов углерода в цепи 12 и более солюбилизация перфторбензола имеет место. В водных растворах углеводородных ПАВ неполярные углеводородные жидкости растворяются в значительно больших количествах, чем соответствующие фторированные аналоги. Растворение углеводородных солюбилизатов начинает проявляться при концентрациях ПАВ, меньших их критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а их фторированных аналогов – при концентрациях выше ККМ ПАВ.

В растворах ионных фторированных ПАВ как анионных (натриевых солей перфторалифатических кислот, рис. 3), так и катионных (гептадекафтордецилметилдиэтиллоаммония йодида, рис. 4) наблюдается абсолютное отсутствие солюбилизации углеводородных солюбилизатов – бензола и октана. Подобный факт с чисто качественной стороны был отмечен в [9]. Вместе с тем наблюдается достаточно большая, резко нарастающая в гомологическом ряду ФПАВ от 0,1 моль/моль для перфторгептаноата до 3 моль/моль для перфторундеканоата растворимость перфторбензола. Коллоидное растворение фторированных солюбилизатов начинается при концентрациях ФПАВ, превышающих их ККМ.

Сопоставление коллоидной растворимости углеводородных и фторуглеродных неполярных веществ в водных растворах мицеллообразующих углеводородных и фторированных ПАВ дает возможность отметить главные особенности систем, содержащих фторуглеродный компонент. Основная особенность состоит в неспособности фторированных ПАВ, в отличие от углеводородных, растворять неполярные углеводородные жидкости. Фторуглеродные же органические

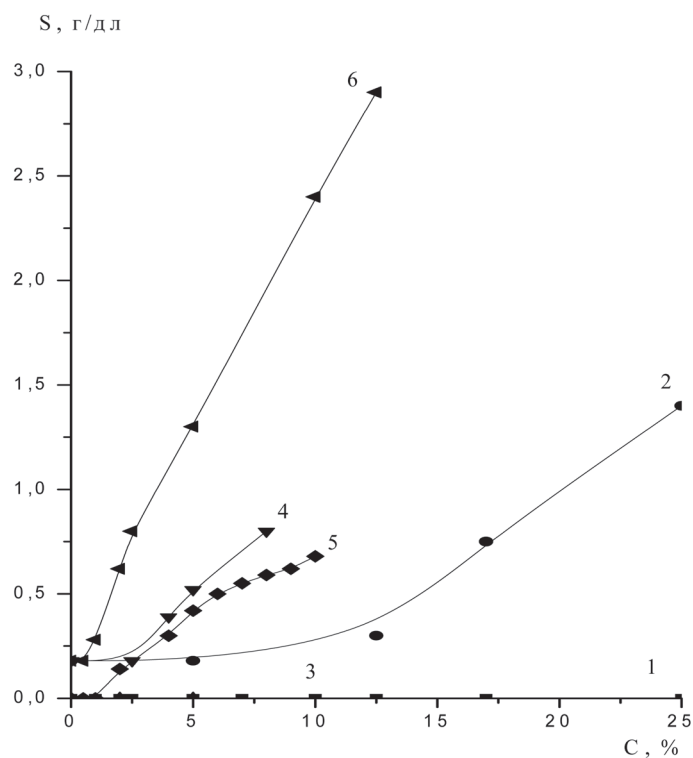


Рис. 1. Концентрационная зависимость общей растворимости перфторбензола (1, 3, 5) и бензола (2, 4, 6) в водных растворах гептаноата (1, 2), нонаноата (3, 4), лаурата натрия (5, 6)

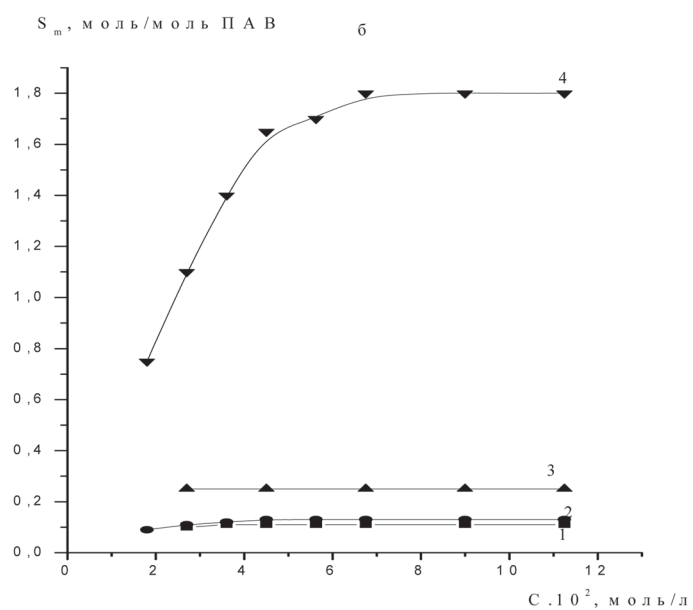
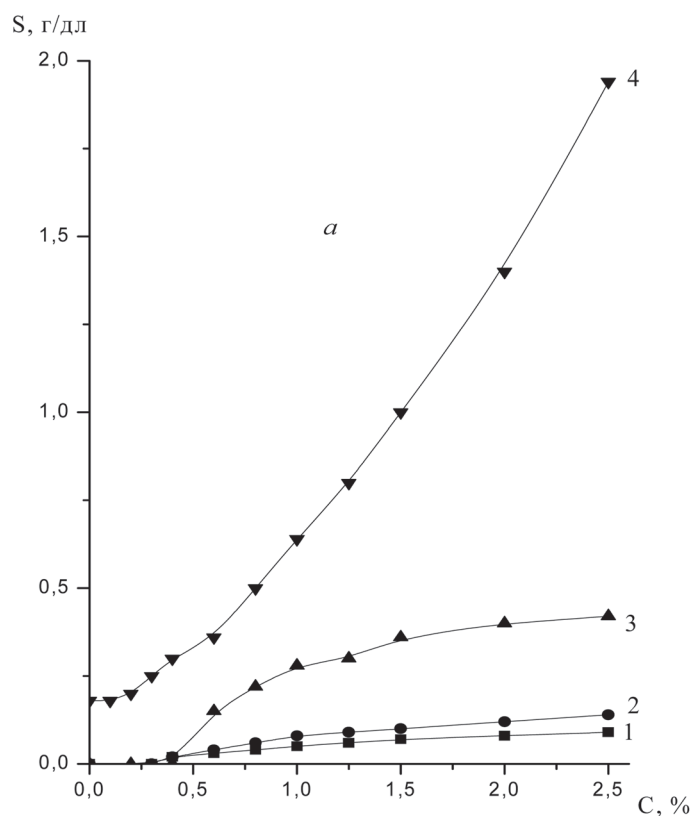


Рис. 2. Концентрационная зависимость общей (а) и молярной (б) растворимости:
 1 – перфтороктана, 2 – октана, 3 – перфторбензола, 4 – бензола в водных растворах додециламмония хлорида

жидкости сольбилизируются как в мицеллярных растворах фтортензидов, так и в растворах типичных мицеллообразующих ПАВ углеводородного типа. Вторая особенность заключается в том, что бензол и октан, растворяясь в растворах углеводородных ПАВ, как правило, приводят к смещению ККМ в область более низких концентраций. Фторированные же органические жидкости неполярного типа сольбилизируются при концентрациях, значительно превышающих ККМ ПАВ (табл. 1).

Обнаруженные различия в сольбилизирующей способности углеводородных и фторированных ПАВ по отношению к углеводородным и фторуглеродным неполярным жидкостям можно

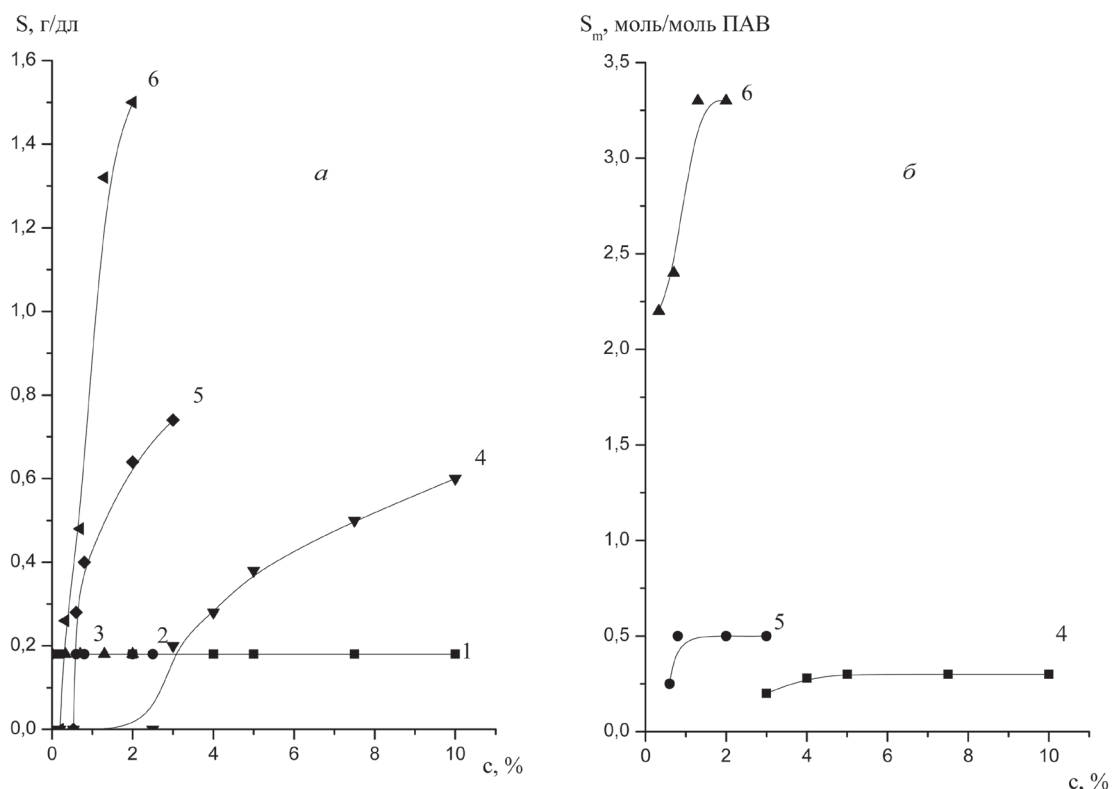


Рис. 3. Концентрационная зависимость общей (а) и молярной (б) растворимости: 1–3 – бензола, 4–6 – перфторбензола в водных растворах перфторгептаноата (1, 4), перфторнонаноата (2, 5), перфторлаурата натрия (3, 6)

объяснить, опираясь на данные о сродстве молекул фторуглеродов и углеводородов к молекулам воды [10]. Фтор, являясь одним из наиболее реакционно-способных элементов, дает с углеродом стабильные соединения. Атомы углерода находятся в них в состоянии крайней степени окисления, давая прочную связь между С и F. Соединения углерода с фтором обнаруживают сугубо нейтральный или неполярный характер, который проявляет себя в форме слабых межмолекулярных взаимодействий.

Абсолютная несовместимость углеводородов и фторированных ПАВ, находящихся в водной фазе, обусловлена более высоким сродством углеводородных соединений к воде, чем к фторированным цепям ФПАВ. Что же касается самих фторуглеродов, способных сольбилизоваться в мицеллах углеводородных ПАВ, то это указывает на их более слабое сродство к воде, чем к углеводородным цепям ПАВ. Это обеспечивает их частичное растворение в мицеллярных системах, образованных углеводородными ПАВ.

Наблюдаемый сдвиг ККМ ПАВ в область больших концентраций при сольбилизации фторуглеродных неполярных соединений, в противоположность сдвигу в область меньших концентраций под действием углеводородных аналогов (табл. 1), можно объяснить ослаблением когезионного взаимодействия между гидрофобными радикалами в мицеллах при

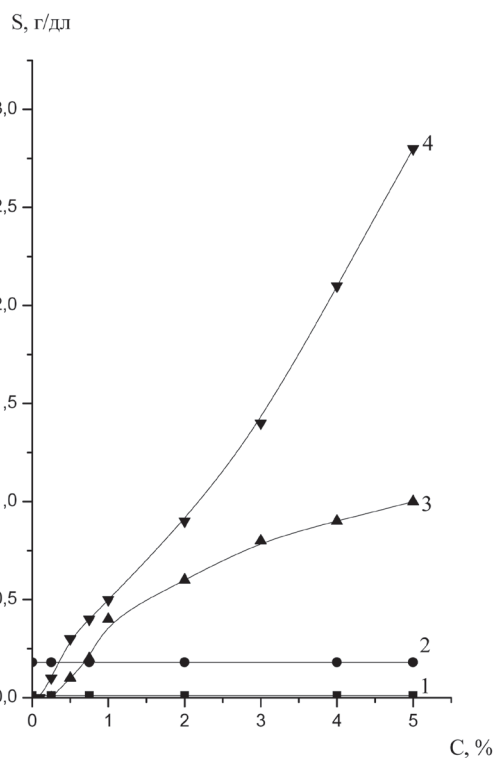


Рис. 4. Концентрационная зависимость общей растворимости: 1 – октана, 2 – бензола, 3 – перфтороктана, 4 – перфторбензола в водных растворах катионного ФПАВ – гептадекафтордецилметилдиэтилоламмония иодида

внедрении в них сильно гидрофобных фторированных солюбилизаторов. Кроме того, определенную роль играют также размеры фторуглеродов, значительно превосходящие по величине молекулы углеводородов (ковалентный радиус атома фтора в 1,5 раза больше атома водорода). Начало мицеллообразования при ослабленных силах взаимодействия должно сдвигаться в сторону более высоких концентраций.

Кроме различий в солюбилизующей способности ПАВ по отношению к неполярным углеводородным и фторированным веществам установлено также различие в локализации молекул бензола и гексафторбензола в мицеллах ионогенных алифатических ПАВ [11]. Эти результаты получены на основе ПМР-спектроскопических исследований по смещению сигналов протонов групп ПАВ под действием солюбилизатора (табл. 2).

Таблица 1. Изменение ККМ ПАВ под действием солюбилизаторов

ПАВ	Солюбилизат	ККМ ПАВ, %	ККМ ПАВ с солюбилизатором, %
$C_6F_{13}COONa$	C_6F_6	2,93	3,10
$C_8F_{17}COONa$	C_6F_6	0,78	0,90
$C_{10}F_{21}COONa$	C_6F_6	0,18	0,22
$C_6H_{13}CCONa$	C_6H_6	11,80	8,00
$C_8H_{17}COONa$	C_6H_6	1,17	0,85
$C_{12}H_{25}COONa$	C_6H_6	0,52	0,40
$C_{12}H_{25}COONa$	C_6F_6	0,52	0,80
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	C_6H_6	0,27	0,20
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	C_6F_6	0,27	0,33

Таблица 2. Смещение сигналов ($\Delta\tau$, м. д.) протонных групп ПАВ при солюбилизации бензола и гексафторбензола

ПАВ	Химический сдвиг групп, м. д.			
	$N(CH_3)_3$	$\alpha-CH_2-$	$(-CH_2-)_n$	$-CH_3$
<i>Бензол C_6H_6</i>				
Додециламмония гидрохлорид $C_{12}H_{25}NH_3Cl$	–	0,08	0,06	0,05
Гексадецилтриметиламмония бромид $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	0,19	0,42	0,13	0,12
Натрия лаурат $C_{11}H_{23}COONa$	–	0,04	0,08	0,08
Натрия олеат $C_{17}H_{33}COONa$	–	0,08	0,13	0,16
<i>Гексафторбензол C_6F_6</i>				
Додециламмония гидрохлорид $C_{12}H_{25}NH_3Cl$	–	0,00	0,04	0,08
Гексадецилтриметиламмония бромид $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	0,00	0,00	0,06	0,11
Натрия лаурат $C_{11}H_{23}COONa$	–	0,00	0,03	0,06
Натрия олеат $C_{17}H_{33}COONa$	–	0,00	0,05	0,09

Видно, что молекулы бензола при солюбилизации в растворах углеводородных ПАВ распределяются по всему объему мицелл – смещение сигналов имеет место для всех групп. В случае катионных ПАВ наблюдается преимущественное сосредоточение молекул бензола в поверхностном слое. В случае анионных ПАВ наблюдается противоположный эффект – в поверхностном слое с отрицательно заряженными группами концентрация бензола ниже, чем во внутренних областях. Что касается углеводородного ядра мицелл, то в нем молекулы бензола распределяются равномерно независимо от типа полярной группы ПАВ. Совершенно иная картина наблюдается при солюбилизации гексафторбензола. Внедрение молекул этого солюбилизатора в мицеллы, не вызывая смещения сигналов углеводородных атомных групп, соединенных непосредственно с полярной «головкой» молекул ПАВ, вызывает определенное смещение сигналов метиленовых групп, которые находятся в середине углеводородной цепи, и вдвое большее смещение сигналов

концевых метильных групп. Тип полярной группы никак не сказывается на общем характере изменений значений при переходе от «головных» групп к «хвостовым». Таким образом, распределение молекул перфторбензола в мицеллах алифатических ПАВ крайне неравномерно. Поверхностный слой мицелл совсем не содержит молекул солюбилизата, а в углеводородном ядре его концентрация увеличивается от периферических областей к центру мицеллы. Если иметь в виду не сферическую, а пластинчатую или слоистую модель мицеллы, то следует говорить о концентрировании солюбилизированного перфторбензола в середине гидрофобной прослойки бимолекулярного слоя ПАВ.

Заключение. Таким образом, исследование солюбилизации в системах, содержащих фторуглеродный компонент, указывает на своеобразии и особый характер их свойств, что обусловлено чрезвычайно высокой гидрофобностью, меньшим сродством к молекулам воды, чем к углеводородным радикалам ПАВ, а также значительными размерами фторуглеродных неполярных соединений.

Литература

1. *McBain M. E. L., Hutchinson E.* Solubilization and related phenomena. N.-Y., 1955.
2. *Ребиндер П. А.* // Успехи коллоид. химии. М., 1973. С. 9–29.
3. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттел. М., 1980.
4. *Митина Т. Д., Дихтievская Л. В., Можейко Ф. Ф.* // ЖПХ. 2000. Т. 73, № 10. С. 1631–1635.
5. *Маркина З. Н., Задымова Н. М., Щукин Е. Д.* и др. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49, № 6. С. 1084–1088.
6. *Treiner C., Chattopadhyay A. K.* // J. Coll. Inter. Sci. 1984. Vol. 98, N 2. P. 447–458.
7. *Задымова Н. М., Цикурина Н. Н., Потешнова М. У.* // Коллоид. журн. 2003. Т. 65, № 3. С. 347–351.
8. *Юрженко А. И.* // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16, № 8. С. 1171–1187.
9. *Николаев А. Ф., Зеленкова Т. Н., Панич Р. М., Белгородская К. В.* // Коллоид. журн. 1968. Т. 30, № 6. С. 867–870.
10. *Макаревич Н. А., Дихтievская Л. В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 3. С. 542–544.
11. *Ларченко В. Е., Дихтievская Л. В., Шиц Л. А., Маркина З. Н.* // Докл. Академии наук СССР. 1977. Т. 233, № 2. С. 417–419.

L. V. DIKHTIEVSKAYA

dixti@yandex.ru

SOLUBILIZATION OF NONPOLAR FLUOROCARBON AND HYDROCARBON SUBSTANCES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF FLUORINATED AND HYDROCARBON SURFACTANTS

Summary

Solubilizing capacity of aqueous micellar solutions of fluorinated and hydrocarbon surfactants in relation to nonpolar fluorocarbon and hydrocarbon substances has been investigated. It has been shown that fluoroorganic nonpolar liquid are solubilized in solutions of fluorinated and hydrocarbon surfactants. Absolute incompatibility of hydrocarbon solubilizate and ionic surfactant has been found. Detected features of systems containing fluorocarbon component are explained according to affinity of fluorocarbons and hydrocarbons molecules to water molecules.