

С. В. Шилова, Т. С. Фалалеева, А. Я. Третьякова,  
В. П. Барбанов

## ВЛИЯНИЕ ПРОПАНОЛА-1 НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Ключевые слова:* мицеллообразование, алкилсульфат натрия, пропанол-1, пирен.

*Изучено влияние добавок пропанола-1 на мицеллообразование алкилсульфатов натрия в водных растворах. Определена критическая концентрация мицеллообразования, рассчитаны количественные характеристики мицелл – числа агрегации, радиус мицелл, площадь поверхности, занимаемой головной группой, и критический параметр упаковки. Показано, что в присутствии 5-10 об. % пропанола-1 критическая концентрация мицеллообразования уменьшается и формируются смешанные мицеллы сферической формы с размером и числами агрегации меньшими, чем в отсутствие спирта.*

*Keywords:* micellization, sodium alkylsulfate, 1-propanol, pyrene.

*The effect of additives of 1-propanol on micellization of sodium alkylsulphates in aqueous solution is studied. The critical micelle concentration is found and micelle quantitative parameters - the number of aggregation, the radius of the micelles, the area of hydrophilic groups and the critical packing parameter are calculated. It is shown that in the presence of 5-10 vol. % 1-propanol the critical micelle concentration decreases and mixed micelles of spherical shape are formed with the size and aggregation numbers smaller than in the absence of alcohol.*

### Введение

Введение добавок низко- и высокомолекулярных соединений может существенно изменять свойства водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). В некоторых случаях это сопровождается явлениями синергизма. Синергетические эффекты проявляются в сложном характере концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования (ККМ), значительном увеличении вязкости растворов, росте мицелл, смещении температурных и концентрационных границ равновесия мицеллярного раствора с твердой и жидкокристаллической фазами и др. [1-4].

Особый интерес как добавки представляют короткоцепочечные алифатические спирты, поскольку в зависимости от концентрации они могут выступать как соПАВ или являться соразтворителем. В первом случае спирты способствуют проникновению молекул воды в мицеллы, образованию смешанных мицелл и снижению ККМ [5-7]. Во втором случае при достижении некоторой концентрации спирт разрушает структуру воды у поверхности мицелл, приводит к росту ККМ [8, 9]. Так, в работах [5, 10] показано, что изменение свойств пропанола-2 от соПАВ к соразтворителю в водных растворах додецилсульфата натрия (ДДС) происходит при концентрации спирта 5-10 об. %.

Обзор литературы последних лет свидетельствует о повышенном внимании к внутренней структуре агрегатов в растворах ПАВ [11-13]. Получение систематических данных о размерах и форме агрегатов, о составе мицелл стало возможным благодаря применению современной экспериментальной техники: методов на основе светорассеяния, малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, электронной микроскопии, спектроскопии ЯМР и ЭПР.

Метод флуоресцентной спектроскопии,

основанный на изменении свойств флуоресцентных зондов в зависимости от локального микроокружения, позволяет изучать структурные и динамические свойства мицелл [14]. В качестве зонда наиболее часто применяется пирен благодаря его ярко выраженной колебательной структуре в спектре флуоресценции, которая чрезвычайно чувствительна к изменению микроокружения его молекул [15]. Цель работы заключалась в изучении влияния добавок пропанола-1 на мицеллообразование алкилсульфатов натрия – додецил- и тетрадецилсульфатов (ТДС) в водных растворах и определении количественных характеристик мицелл. Представленные результаты являются частью систематических исследований, проводимых на кафедре физической и коллоидной химии КНИТУ в области супрамолекулярных систем полиэлектролит-ПАВ в водно-органических средах.

### Экспериментальная часть

ДДС синтезирован и очищен в НПАО «Синтез ПАВ» (г. Шебекино). ТДС («Aldrich», США) использовали без дополнительной очистки. При определении ККМ концентрацию ДДС варьировали в интервале  $(0,4 - 20) \times 10^{-3}$  М, ТДС – в интервале  $(0,4 - 8) \times 10^{-3}$  М. Для приготовления растворов использовали смеси бидистиллированной воды с пропанолом-1 марки сп. для спектроскопии («Компонент-Реактив», г. Москва). Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводимости, которая составляла 1,5 мкСм/см.

В качестве флуоресцентного зонда применяли пирен («Aldrich», США). Растворителем для зонда служил дважды перегнанный ректифицированный этанол. Спектры флуоресценции пирена ( $1 \times 10^{-6}$  М) в растворах ПАВ регистрировали при комнатной температуре на люминесцентном спектрофлуориметре Varian Cary

Eclips для щелей возбуждения и эмиссии 5 нм. Возбуждение производили при длине волны 335 нм. По спектрам поглощения находили интенсивности флуоресценции при 373 нм ( $I_1$ ) и 384 нм ( $I_3$ ).

Числа агрегации мицелл определяли методом тушения флуоресценции, предложенным Туро и Екта [16]. В качестве люминесцентного зонда использовали пирен, в качестве тушителя – бромид гексадецилпиридиния. Данная пара зонд–тушитель наиболее часто используется для нахождения чисел агрегации ионогенных ПАВ в мицеллярных растворах [13]. Растворы содержали постоянные количества ДДС ( $2 \times 10^{-2}$  М) или ТДС ( $8 \times 10^{-3}$  М) и пирена ( $2 \times 10^{-6}$  М), а концентрация тушителя варьировалась в интервале  $(0 - 20) \times 10^{-5}$  М. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции  $I_0/I$  в отсутствие и при наличии тушителя от концентрации мицелл  $[M]$  описывается уравнением [16]:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q]}{[M]}, \quad (1)$$

где  $[Q]$  – концентрация тушителя.

Концентрация мицелл  $[M]$  выражается через отношение разницы общей концентрации ПАВ  $[S]$  и концентрации свободных молекул ПАВ, равной ККМ, к числу агрегации  $N_{agr}$ .

$$[M] = \frac{[S] - ККМ}{N_{agr}} \quad (2)$$

Тогда с учетом уравнения (2) уравнение (1) будет иметь следующий вид:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{N_{agr}}{[S] - ККМ} [Q]$$

При измерении флуоресценции при различных концентрациях тушителя с постоянной концентрацией ПАВ  $[S]$  появляется возможность расчета чисел агрегации  $N_{agr}$  по наклону прямой, полученной путем построения зависимости  $\ln(I_0/I)$  от  $[Q]$ , при условии, что известно значение ККМ.

Радиус мицелл  $R$  и площадь поверхности, занимаемой головной группой  $a$ , рассчитывали исходя из сферической формы мицелл [3]:

$$R = \left( \frac{3N_{agr} \cdot v}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

$$a = \frac{4\pi \cdot R^2}{N_{agr}} \quad (4)$$

Для расчета объема гидрофобной цепи в мицелле  $v$  и критической длины цепи  $l_c$  использовали следующие уравнения [15]:

$$v = 27,4 + 26,9n \quad (5)$$

$$l_c = 1,5 + 1,265n, \quad (6)$$

где  $n$  – число атомов углерода в углеводородной цепи ПАВ.

По значениям  $v$ ,  $l_c$  и  $a$  определяли критический параметр упаковки (КПУ)  $= v/a \cdot l_c$  [3].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции пирена в водно-мицеллярных растворах ДДС в присутствии 5-15 об. % пропанола-1. Характерная

колебательная структура спектра пирена не изменяется в присутствии добавок спирта. Вместе с тем, отмечается существенное изменение отношения интенсивностей первого (373 нм) и третьего (384 нм) пиков колебательной структуры в спектре. Как видно из рис.1, особенно ярко изменение отношения  $I_1/I_3$  проявляется для раствора, содержащих 15 об. % спирта (кривая 3).

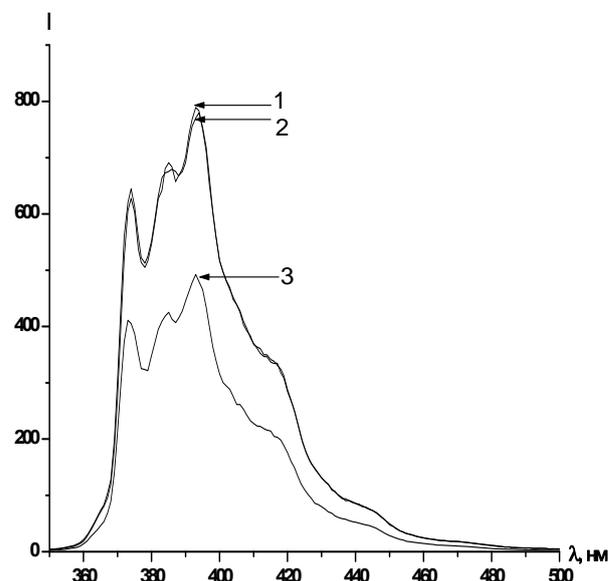


Рис. 1 – Спектры флуоресценции пирена ( $1 \times 10^{-6}$  М) в водно-мицеллярных растворах ДДС ( $2 \times 10^{-2}$  М) в присутствии 5 (1), 10 (2) и 15 (3) об. % пропанола-1

Выше отмечалось, что колебательная структура спектра пирена чрезвычайно чувствительна к диэлектрической проницаемости среды в микроокружении зонда. В полярной среде (в воде) отношение интенсивностей первого и третьего пиков  $I_1/I_3$  («параметр полярности») равен 1,4-1,6, в неполярной среде -0,6 [15]. При введении добавок пропанола-1 в водно-мицеллярные растворы ДДС ( $2 \times 10^{-2}$  М) и ТДС ( $8 \times 10^{-3}$  М) параметр полярности составляет  $\approx 0,9$ , что существенно меньше по сравнению с водным окружением пирена. Эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_m$  микроокружения пирена, рассчитанная нами по методике, предложенной в работе [6], уменьшается до 13-17. Это может быть вызвано или смещением молекул пирена вглубь мицеллы, или выходом молекул зонда из мицеллы и сольватацией пропанолом. Оба эффекта приводят к уменьшению полярности микроокружения молекул пирена.

На рис. 2 в качестве примера продемонстрированы зависимости отношения  $I_1/I_3$  пирена от концентрации ДДС в растворах с различным содержанием пропанола-1. Зависимости имеют характерный для водно-мицеллярных растворов ПАВ вид [14]. При низких концентрациях ДДС отношение  $I_1/I_3$  не изменяется, оставаясь в пределах 1,4-1,6. Затем в некотором диапазоне концентраций ПАВ параметр полярности

микроокружения пирена снижается до 0,9-1, что свидетельствует об образовании мицелл ДДС, в которых пирен, являясь сильно гидрофобным веществом, сольбилизируется.

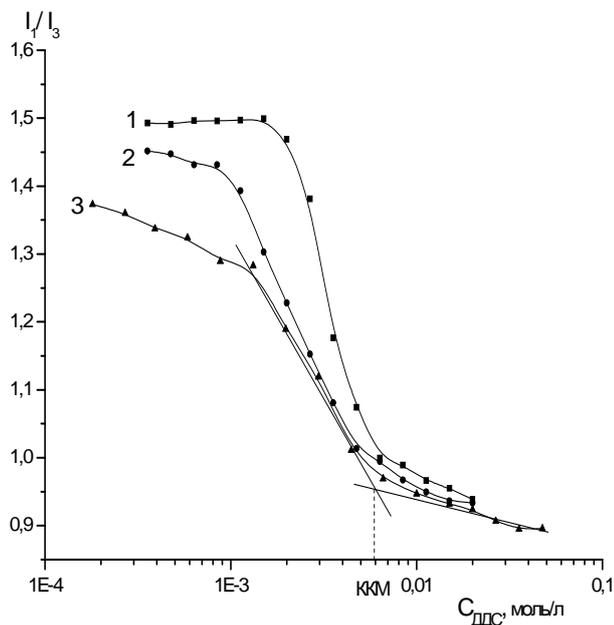


Рис. 2 – Зависимость отношения  $I_1/I_3$  пирена от концентрации ДДС в растворах с различным содержанием пропанола-1: 5 (1), 10 (2) и 15 (3) об. %

ККМ алкилсульфатов натрия находили как концентрацию, соответствующую перегибу зависимости отношения  $I_1/I_3$  от концентрации ПАВ. Значения ККМ ДДС и ТДС в водно-пропанольных растворах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Критическая концентрация мицеллообразования ДДС и ТДС в водно-пропанольных растворах

X, об. % PrOH	ККМ, мМ	
	ДДС	ТДС
0	8,3	2,5
5	5,8	1,4
10	4,3	1,8
15	8,5	4,7

Добавки пропанола-1 в водно-мицеллярные растворы алкилсульфатов, как видно из таблицы 1, оказывают значительное влияние на процесс мицеллообразования. ККМ ДДС и ТДС в воде составляют  $8,3 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, соответственно, что совпадает с литературными данными, полученными другими методами [2]. Введение 5-10 об. % спирта приводит к усилению склонности ПАВ к мицеллообразованию, о чем свидетельствует снижение значений ККМ по сравнению с водным раствором. Пропанол-1 будучи менее полярным, чем вода, распределяется между объемом среды и мицеллами ПАВ, что приводит к образованию смешанных мицелл. С увеличением содержания спирта до 15 об. % отмечается рост значений ККМ. Таким образом, как и в случае пропанола-2 [5, 10], при концентрации пропанола-1 5-10 об. % спирт выступает как соПАВ, а

при более высоких концентрациях проявляет свойства соразстворителя.

На рис. 3 представлены зависимости  $\ln(I_0/I)$  от концентрации тушителя для водно-мицеллярных растворов ТДС с добавками пропанола-1. Наблюдается линейная зависимость  $\ln(I_0/I)$  от концентрации тушителя, что отвечает уравнению (1). Для ДДС получены аналогичные зависимости.

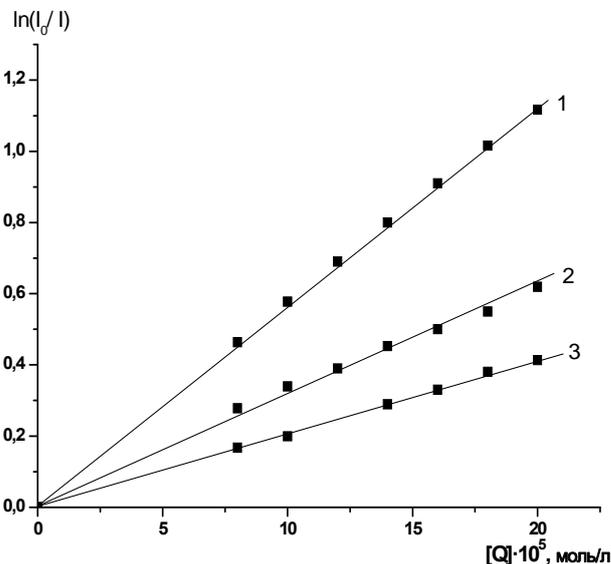


Рис. 3 – Зависимость  $\ln(I_0/I)$  от концентрации тушителя в растворах ТДС ( $8 \times 10^{-3}$  М) в присутствии 5 (1), 10 (2) и 15 (3) об. % пропанола-1

По наклону прямых, используя полученные значения ККМ ДДС и ТДС, рассчитаны числа агрегации и количественные характеристики смешанных мицелл на основе алкилсульфатов и пропанола-1: радиус мицелл, площадь поверхности, занимаемой гидрофильной группой и параметр упаковки (табл. 2).

Таблица 2 – Количественные характеристики мицелл ДДС и ТДС в водно-пропанольных растворах

X, об. % PrOH	$N_{agr} \pm 3$	R, Å	a, Å <sup>2</sup>	$v/a \cdot l_c$
ДДС				
0	64	16,7	62,8	0,33
5	34	14,2	74,0	0,28
10	30	13,6	77,3	0,27
15	26	13,0	81,1	0,26
ТДС				
0	51	17,0	71,2	0,30
5	38	15,4	78,6	0,23
10	17	11,8	102,7	0,20
15	11	10,2	118,8	0,15

Для ДДС в воде  $N_{agr}$  составляет 64, для ТДС - 51, что совпадает со справочными значениями [2]. Для обоих ПАВ следует отметить резкое снижение чисел агрегации с увеличением концентрации пропанола-1. Разрушение мицелл под влиянием пропанола-1 обнаружено и в работе [17] методами малогоуглового рассеяния нейтронов и ЯМР при исследовании мицеллообразования ДДС в растворе,

содержащем NaCl.

Площадь, занимаемая гидрофильной группой, увеличивается с ростом содержания пропанола, а радиус мицелл уменьшается. Это, по-видимому, является следствием процесса замещения молекул воды в сольватном слое головных групп ДДС и ТДС на молекулы спирта. Значение критического параметра упаковки для всех систем меньше 1/3, что характерно для сферических мицелл [2, 3]. Обращает на себя внимание, что выявленные изменения количественных характеристик мицелл под влиянием добавок пропанола-1 особенно ярко проявляются для ТДС, молекулы которого имеют более протяженный углеводородный радикал.

Таким образом, показано, что введение добавок пропанола-1 в водно-мицеллярные растворы алкилсульфатов натрия сопровождается снижением ККМ, размеров мицелл и чисел агрегации, что обусловлено усилением сольвофобного эффекта и образованием смешанных мицелл сферической формы.

### Литература

1. Смирнова Н.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 138.
2. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. England: J. Wiley & Sons. 2003. 528 p.
3. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. Canada: John Wiley & Sons. 2004. 444 p.

4. Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2014. №7. С. 154.
5. Moreira L.A., Firoozabadi A. // Langmuir. 2009. V.25.N 20.P. 12101.
6. Мельников Г.В., Заев Е.Е., Косарев А.В., Лобачев М.И. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 4. С. 659.
7. Логинова Л.П., Галат М.Н., Яковлева Е.Ю. // Вестник Харьк. нац. ун-та. 2007. №770. Химия. Вып. 15. С. 109.
8. Rafati A.A., Gharibi H., Rezaie-Sameti M. // J. Mol. Liq. 2004. V. 111. P. 109.
9. Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque C. // Micellar Liquid Chromatography. Marcel Dekker, New York, 2000. 632 p.
10. Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. №12. С. 2092.
11. Chrystal D. Bruce, Max L. Berkowitz, Lalith Perera, Malcolm D. E. Forbes // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3788.
12. Akbaş H., Kartal C. // Colloid Journal. 2006. V. 68. N 2. P. 125.
13. Attwood D., Terreros A., Lopez-Cabarcos E., Galara-Gomez P.A. // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 235. N2. P. 247.
14. Lakowicz J. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press. 1983. 496 p.
15. Almgren M., Grieser F., Thomas J.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 9. P. 3188.
16. Turro N.J., Yekta A. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5951.
17. Forland G.M., Samseth J., Gjerde M.I et al. // Ibid. 1998. V. 203. N 2. P. 328.

© С. В. Шилова - канд. хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, s\_shilova74@mail.ru; Т. С. Фалалеева - магистрант той же кафедры, emi08@list.ru; А. Я. Третьякова - канд. хим. наук, проф. той же кафедры, d212.080.03@mail.ru; В. П. Барабанов - д-р хим. наук, проф. той же кафедры, phys-col-chem@mail.ru.

© S. V. Shilova - associate professor of the department Physical and colloid chemistry KNRTU, s\_shilova74@mail.ru; T. S. Falaleeva - the masters degree candidate of the department Physical and colloid chemistry KNRTU, emi08@list.ru; A. Ya. Tret'yakova - Prof. of the department Physical and colloid chemistry KNRTU, d212.080.03@mail.ru; V. P. Barabanov - Prof. of the department Physical and colloid chemistry KNRTU, phys-col-chem@mail.ru.