

Введение Введение добавок низкой 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 синтезирована и очищена в НПАО «Синтез ПАВ» (г. Шебекино). ТДС («Aldrich», США) использовали без дополнительной очистки. При определении ККМ концентрацию ДДС варьировали в интервале (0,4 - 20) × 10⁻³ М, ТДС - в интервале (0,4 - 8) × 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 (1×10^{-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 (I1) и 384 нм (I3). 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 (2×10^{-2} М) или ТДС (8×10^{-3} М) и пирена (2×10^{-6} М), а концентрация тушителя варьировалась в интервале $(0 - 20) \times 10^{-5}$ М. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции I0/I в отсутствие и при наличии тушителя от концентрации мицелл [M] описывается уравнением [16]: , (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 Нагр. (2) Тогда с учетом уравнения (2) уравнение (1) будет иметь следующий вид: При измерении флуоресценции при различных концентрациях тушителя с постоянной концентрацией ПАВ [S] появляется возможность расчета чисел агрегации Нагр 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]: (3) (4) Для расчета объема гидрофобной цепи в мицелле v и критической длины цепи l_c использовали следующие уравнения [15]: (5) , (6) где n- число атомов углерода в углеводородной цепи ПАВ. По значениям v, l_c и a определяли критический параметр упаковки (КПУ) = [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 I1/I3 проявляется для раствора, содержащих 15 об. % спирта (кривая 3). Рис. 1 - Спектры флуоресценции пирена (1×10^{-6} М) в водно-мицеллярных растворах ДДС(2×10^{-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 (2×10^{-2} М) и ТДС (8×10^{-3} М) параметр полярности составляет $\approx 0,9$, что существенно меньше по сравнению с водным окружением пирена. Эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_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.

ККМ ДДС, мМ	ККМ ТДС, мМ
8,3	2,5
5,8	1,4
10,4	4,3
1,8	15,8
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 соразтворителя. 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 (8×10^{-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 Naгр±3 R, Å a, Å² v/a·lc 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 Naгр составляет 64, для ТДС - 51, что совпадает со справочными значениями [2]. Для обоих ПАВ следует отметить резкое снижение чисел агрегации с увеличением концентрации пропанола. Разрушение мицелл под влиянием пропанола-1 обнаружено и в работе [17] методами малоуглового 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.