

УДК 541.182.64:543.42.062

## ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКОГО СОЛЮБИЛИЗАТА (ТОЛУОЛА) НА СВОЙСТВА МИЦЕЛЛ ТВИН-80 В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М.В. Потешнова, Н.М. Задымова, Д.С. Руделев

(кафедра коллоидной химии, [zadytova@colloid.chem.msu.ru](mailto:zadytova@colloid.chem.msu.ru);  
[poteshnova@colloid.chem.msu.ru](mailto:poteshnova@colloid.chem.msu.ru))

**Методами динамического и статического рассеяния света, спектрофотометрии в широком диапазоне длин волн проведено исследование свойств мицелл Твин-80 в водной среде (средний гидродинамический радиус, число агрегации, степень гидратации, толщина оксиэтильного слоя) в присутствии ароматического солюбилизатора (толуола) и без него. Проанализировано влияние концентрации солюбилизатора на место его локализации в мицелле.**

Исследование свойств самоорганизованных ансамблей ПАВ в водной среде, а также влияние различных факторов на эти свойства имеет важное теоретическое и практическое значение. Известно [1], что такие параметры, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), размер, число агрегации, форма, степень гидратации, полностью описывают свойства мицелл неионогенных ПАВ (НПАВ) в водной среде. Однако число работ, в которых одновременно исследовались перечисленные параметры мицелл, весьма ограничено [2]. Мало также работ, в которых изучали влияние добавок третьего компонента (электролита, солюбилизатора) на совокупность этих характеристик. Так, в [3] было исследовано влияние различных электролитов на значения ККМ, число агрегации ( $N$ ) и форму мицелл ряда НПАВ в водных растворах. Показано, что увеличение концентрации электролита (NaCl) приводит к понижению значений ККМ и увеличению числа агрегации нилфенолов NF(OE)<sub>15</sub> и NF(OE)<sub>50</sub>, молекулы которых содержали соответственно 15 и 50 оксиэтильных звеньев. Число агрегации NF(OE)<sub>50</sub> увеличивалось с уменьшением радиуса гидратированного иона, причем для анионов эта зависимость была выражена сильнее, чем для катионов [3]. В области изменения средневесовой мицеллярной массы от 45000 до 100000 наиболее вероятной оказалась сферическая форма молекулярных агрегатов НПАВ [3].

Влияние добавок солюбилизатора на некоторые параметры мицеллярных систем исследованы в работах [4, 5]. В работе [4] была изучена солю-

билизация декана и деканола в водных растворах C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub> и C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub> (метоксиоктаоксиэтилендецилового и метоксиундекаоксиэтилендецилового эфиров). Во всех случаях с увеличением количества солюбилизатора величина ККМ НПАВ уменьшалась, а мицеллярная масса увеличивалась. Увеличение мицеллярной массы объяснялось не только включением в мицеллы молекул солюбилизатора, но также и увеличением числа агрегации. При солюбилизации бензола или стирола водными растворами НПАВ ОС-20 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе жирных спиртов C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H,  $n = 14-18$ ) также наблюдалось увеличение числа агрегации мицелл [5]. Действие солюбилизатора на степень гидратации мицеллы НПАВ практически не изучалось.

Цель данной работы заключалась в исследовании изменений, происходящих в мицеллах Твин-80 под действием ароматического солюбилизатора (толуола). Для этого было проведено комплексное исследование влияния концентрации толуола на следующие параметры мицелл: солюбилизационная емкость, гидродинамический радиус ( $R_h$ ), число агрегации ( $N$ ), степень гидратации ( $n_{w/OE}$ ), а также полярность микроокружения солюбилизованного толуола.

### Объекты исследования

В качестве солюбилизатора было выбрано неионогенное ПАВ – сорбитан бис(полиоксиэтилен)-моноолеат (Твин-80), фирмы *Ferak* (число оксиэтильных групп 20, ККМ =  $1,5 \times 10^{-4}$  М). Твин-80

относится к классу биоразлагаемых и малотоксичных НП АВ, применяется в фармацевтической и пищевой промышленности. Для предотвращения изменения концентрации приготовленных растворов Твин-80 вследствие биоразложения в водные растворы данного НП АВ добавляли немного азид натрия (0,01 мас.%), обладающего бактерицидными свойствами [6]. Показано, что столь незначительная добавка азид натрия не изменяла свойства трехкомпонентной системы Твин-80–вода–толуол.

Для приготовления растворов использовали трижды дистиллированную воду и азид натрия (*Merck*) марки “ос.ч.”

В качестве солюбилизата использовали ароматический углеводород – толуол, собственная растворимость в воде которого  $S_w = 6,8 \times 10^{-3}$  М [7] на три порядка превышает предельно допустимую концентрацию в воде ПДК ( $5,4 \times 10^{-6}$  М) [8]. Таким образом, исследуемая трехкомпонентная система важна с экологической точки зрения, т.е. является модельной при разработке коллоидно-химических основ очистки объектов окружающей среды от ароматических загрязнителей с использованием безвредных ультрамикрорегерогенных дисперсий ПАВ. Тoluол марки “х.ч.” (для спектроскопии) перегоняли и хранили в эксикаторе с NaOH во избежание насыщения его парами воды. Степень очистки, найденная методом ГЖХ, составила 99,9%.

### Методы исследования

#### Определение содержания толуола в мицеллярных растворах Твин-80

Ранее для определения растворимости олеофильных веществ в воде и водных растворах ПАВ [9] была предложена методика спектрофотометрии прямых, крайне разбавленных, тонкодисперсных (полученных при ультразвуковом диспергировании) эмульсий растворяемого вещества. Данная методика оказалась весьма эффективной для определения растворимости НП АВ с достаточно низкими значениями ГЛБ в воде [9], а также для исследования солюбилизации перфтордекалина в водных растворах НП АВ [10].

Водные растворы Твин-80, насыщенные толуолом, как было показано нами ранее [11], представляют собой трехкомпонентные микроэмульсии 1 типа по классификации Винзора, т.е. прямые микроэмульсии, находящиеся в равновесии с избытком масляной фазы. Насыщенные толуолом

водные растворы Твин-80 опалесцировали, что позволило применить предложенную нами методику и к микроэмульсиям с целью определения растворимости толуола в мицеллярных растворах Твин-80. Содержание толуола в исходной насыщенной микроэмульсии определяли рефрактометрически [11]. Затем для каждой концентрации Твин-80 (путем разбавления исходной микроэмульсии раствором Твин-80 соответствующей концентрации) была получена серия сильно разбавленных микроэмульсий с точно известным содержанием толуола ( $C_{\text{тол}}$ ), включающим как растворенное в дисперсионной среде ( $S$ ), так и диспергированное ( $S_D$ ) вещество:

$$C_{\text{тол}} = S + S_D. \quad (1)$$

Далее исследовали дифференциальные спектры поглощения этих микроэмульсий при различных значениях их «возраста» ( $t = 4-7$  сут). Спектрофотометрические исследования микроэмульсий выполняли на двухлучевом спектрофотометре “UV – 2401 PC” фирмы “Shimadzu”, использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см. Точность определения относительной оптической плотности ( $\Delta D$  относительно раствора Твин-80 соответствующей концентрации) составляла  $\pm 1 \times 10^{-4}$ .

На рис. 1 в качестве примера представлены дифференциальные спектры поглощения для серии разбавленных микроэмульсий в 0,008 М растворе Твин-80. Для анализа полученных спектров  $\Delta D(\lambda)$  необходимо исследовать поглощение

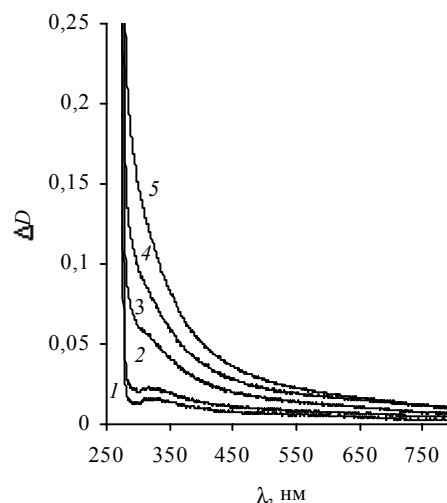


Рис. 1. Дифференциальные спектры поглощения микроэмульсий толуола в 0,008 М водном растворе Твин-80 при различном содержании толуола:  $C_{\text{тол}} = 0,016$  (1); 0,020 (2); 0,031 (3); 0,035 (4); 0,040 М (5). «Возраст» микроэмульсий 4 дня

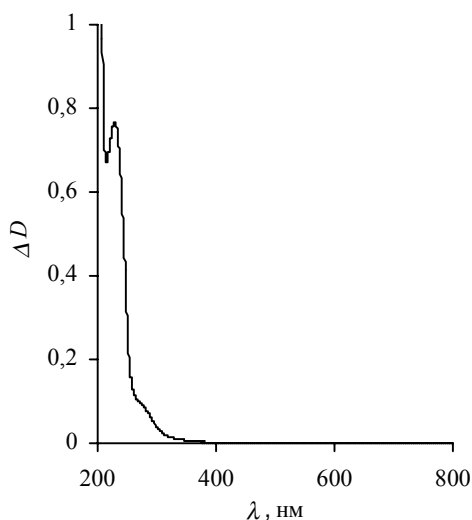


Рис. 2. Дифференциальный спектр поглощения 0,001 М водного раствора Твин-80

компонентов микроэмульсии. Как известно, поглощение света толуолом наблюдается в области 200–280 нм [12]. Спектр поглощения для 0,001 М водного раствора Твин-80 относительно воды представлен на рис. 2. Видно, что в области  $\lambda \geq 400$  нм поглощение света отсутствует. Поскольку мы исследовали дифференциальные спектры микроэмульсий толуола (рис. 1), то вклад водного раствора Твин-80 должен был бы вычитаться и левая часть спектра должна была бы представлять собой суперпозицию спектра поглощения толуола и спектра поглощения, обусловленного рассеянием света на каплях микроэмульсии. Однако в области  $\lambda = 300\text{--}400$  нм наблюдалась широкая безструктурная полоса поглощения, обусловленная, по-видимому, незначительными изменениями в спектре Твин-80 в присутствии толуола, что и приводит к неполному вычитанию вклада ПАВ. Поэтому в данной области спектра ( $\lambda < 400$  нм) разделить содержание толуола на компоненты  $S$  и  $S_D$  не удалось (1), и эта область спектра нами не анализировалась. При более высоких значениях длин волн ( $\lambda > 400$  нм) поглощение света компонентами системы отсутствовало, при этом величина  $\Delta D$  зависела только от  $S_D$ . Из спектров  $\Delta D(\lambda)$  при  $\lambda = \text{const}$  получали зависимость  $\Delta D(C_{\text{тол}})$ . При экстраполяции зависимости  $\Delta D(C_{\text{тол}})$  к значению  $\Delta D = 0$  в соответствии с уравнением (1) было найдено значение  $C_{\text{тол}}$ , при котором исчезала дисперсная фаза ( $S_D$ ) и которое соответствует максимальной концентрации толуола в дисперсионной среде, т.е. искомой растворимости толуола ( $S_t$ ) в водном растворе Твин-80 в момент времени  $t$ . Зависимость  $\Delta D(C_{\text{тол}})$

является монотонно возрастающей и только для разбавленных микроэмульсий она линейна, что облегчает экстраполяцию:

$$\Delta D = a + bC_{\text{тол}},$$

$$C_{\text{тол}, \Delta D \rightarrow 0} = -a/b = S_t, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – численные коэффициенты. Точность определения  $S_t$  выше при меньших длинах волн, поэтому для дальнейших исследований нами были выбраны 3 значения длины волны: 400, 425, 450 нм. На рис. 3 при трех выбранных значениях  $\lambda$  представлены зависимости  $\Delta D(C_{\text{тол}})$  для микроэмульсий толуола в 0,008 М растворе Твин-80 при времени  $t = 4$  сут. Зависимости  $\Delta D(C_{\text{тол}})$  описываются линейными уравнениями с высокой степенью точности (коэффициенты корреляции не ниже 0,99):

$$\Delta D = 1,910 C_{\text{тол}} - 0,0258 \quad (\lambda = 400 \text{ нм}),$$

$$\Delta D = 1,554 C_{\text{тол}} - 0,0210 \quad (\lambda = 425 \text{ нм}),$$

$$\Delta D = 1,326 C_{\text{тол}} - 0,0182 \quad (\lambda = 450 \text{ нм}).$$

По уравнению (2) рассчитывали значения  $S_t$  для каждой длины волны. Из трех значений  $S_t$  вычисляли среднее. Аналогичные результаты были получены для всех исследованных растворов Твин-80. Анализ зависимостей  $S_t(t)$  показал, что равновесное значение растворимости толуола ( $S_0$ )

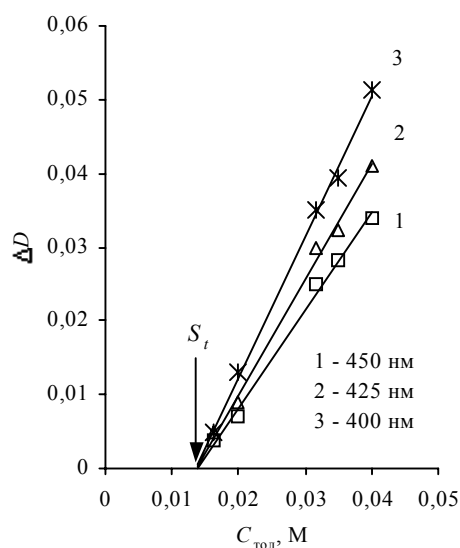


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ( $\Delta D$ ) микроэмульсий толуола в 0,008 М водном растворе Твин-80 от содержания толуола ( $C_{\text{тол}}$ ) при различных длинах волн и 293 К. “Возраст” микроэмульсий 4 дня

достигается по истечении 4 сут. Следует подчеркнуть, что исследованные микроэмульсионные системы были крайне разбавлены, и значения  $\Delta D$  в выбранном диапазоне волн не превышали 0,05.

#### **Определение полярности микроокружения толуола в мицеллах Твин-80**

Влияние концентрации ароматического солюбилизата на место его локализации в мицелле определяли методом дифференциальной УФ-спектроскопии путем сопоставления спектров поглощения толуола в разных средах: вода, гексан, 0,002 и 0,01 М водные растворы Твин-80. Спектрофотометрические измерения в УФ-области ( $\lambda = 230\text{--}280\text{ нм}$ ) проводили также на спектрофотометре "UV-2401PC" (Shimadzu). Спектры поглощения растворов толуола были получены относительно соответствующего растворителя.

#### **Определение размеров и чисел агрегации мицелл**

Для определения размеров и чисел агрегации мицелл использовали методы динамического и статического светорассеяния соответственно. Определение среднего гидродинамического радиуса проводили методом динамического (квазиупругого) светорассеяния (ДС) на лазерном фотометре рассеянного света, состоящем из газового He-Не лазера ( $\lambda = 632,8\text{ нм}$ ), гониометра и 72-канального коррелометра «ФотоКорр-М». Измерения проводили при угле рассеяния  $\theta = 30^\circ$ . Анализ автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеяния проводили методом кумулянтов [13] и регуляризации [14]. Значения  $R_h$  вычисляли по уравнению Стокса–Эйнштейна  $R_h = kT/6\pi\eta D_0$ , где  $\eta$  – вязкость растворителя,  $T$  – температура,  $D_0$  – коэффициент диффузии рассеивающих частиц,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\pi$  – число 3,14.

Для определения числа агрегации использовался метод статического светорассеяния (СС). Измерения интенсивности рассеянного света при угле рассеяния  $\theta = 90^\circ$  были выполнены на той же аппаратуре, которую использовали в методе ДС. Коэффициент рассеяния (или отношение Релея,  $R_{90}$ ) рассчитывали по формуле [15, 16]:  $R_{90} = (I_{90} / I_{90,B}) \cdot R_{90,B} \cdot (n/n_B)^2$ , где  $I_{90}$  и  $I_{90,B}$  – интенсивность рассеяния света исследуемым образцом и бензолом соответственно;  $R_{90,B}$  – отношение Релея для бензола, равное  $8,35 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 632,8\text{ нм}$  [17],  $(n/n_B)^2$  – поправка на угол прелом-

ления, где  $n$  и  $n_B$  – показатели преломления исследуемого образца и бензола при  $\lambda = 632,8\text{ нм}$ . Значения интенсивности рассеяния света усредняли по 100 измерениям, проводимым с интервалом в 33,5 с.

Средневесовую мицеллярную массу ( $M_w$ ) определяли в соответствии с уравнением Дебая [18]:

$$K(C\text{--}ККМ)/2(R_{90,C} - R_{90,ККМ}) = 1/M_w + 2A_2(C\text{--}ККМ),$$

где  $K$  – оптическая постоянная;  $A_2$  – второй вириальный коэффициент;  $(C\text{--}ККМ)$  – концентрация ПАВ в мицеллярном состоянии ( $\text{г/см}^3$ ), для растворов ПАВ с солюбилизатором берется суммарная концентрация ПАВ и солюбилилизата;  $R_{90,C}$  и  $R_{90,ККМ}$  – отношения Релея для растворов ПАВ с концентрациями, равными  $C$  и  $ККМ$  соответственно.

Оптическую постоянную раствора ( $K$ ) рассчитывали по формуле [16]:

$$K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda^4),$$

где  $n_0$  – показатель преломления воды при  $\lambda = 632,8\text{ нм}$ ,  $dn/dc$  – инкремент показателя преломления раствора при  $\lambda = 632,8\text{ нм}$ ,  $\lambda$  – длина волны падающего света в вакууме,  $N_A$  – число Авогадро.

Для определения  $dn/dc$  были проведены измерения показателей преломления ( $n$ ) исследуемых растворов Твин-80 с солюбилизатором и без него при трех длинах волн 486,1; 589,3 и 656,3 нм на термостатируемом рефрактометре ИРФ-23 при  $293 \pm 0,1\text{ К}$ . Погрешность определения показателей преломления составляла  $\pm 5 \times 10^{-5}$ . Значение  $n$  раствора данной концентрации при  $\lambda = 632,8\text{ нм}$  рассчитывали интерполяцией экспериментальной зависимости  $n(\lambda)$ , которая описывалась полиномом второй степени. Инкремент показателя преломления определяли как тангенс угла наклона линейной зависимости показателя преломления исследуемого раствора при  $\lambda = 632,8\text{ нм}$  от концентрации растворенного вещества, выраженной в  $\text{г/см}^3$ .

Исследуемые методом светорассеяния образцы представляли собой прозрачные мицеллярные растворы (в интервале концентраций ПАВ  $1,5 \times 10^{-3}$ – $9,9 \times 10^{-3}\text{ М}$ ). Мицеллярные системы, содержащие солюбилизатор, были получены из насыщенных толуолом микроэмульсий путем разбавления растворами Твин-80 соответствующих концентраций. Измерения светорассеяния проводили не ранее чем через 4 сут после разбавления. Все исследуемые образцы обеспыливали фильтрованием через мем-

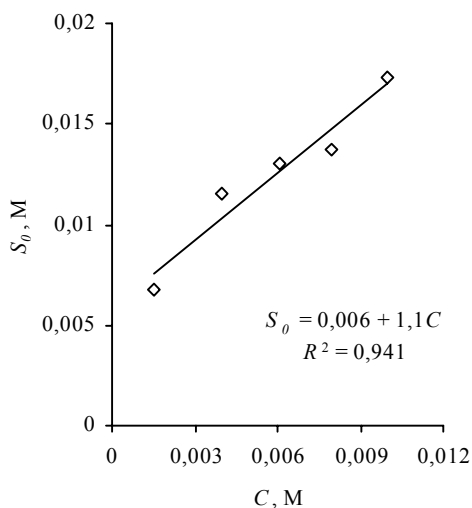


Рис. 4. Равновесная растворимость толуола в мицеллярных растворах Твин-80 при 293 К

бренные фильтры фирмы «Millipore» (США–Франция) с диаметром пор 0,22 мкм непосредственно в кювету, которую предварительно ополаскивали первыми порциями фильтрата. В процессе фильтрации концентрация компонентов системы не изменялась, что подтверждается данными УФ-спектрофотометрии. Одновременно со светорассеянием порции обеспыленных образцов исследовали рефрактометрически (для определения показателя преломления образца) и спектрофотометрически (для контроля прозрачности системы) в диапазоне длин волн 250–800 нм. Все измерения выполнены при 293 К.

#### Обсуждение результатов

На рис. 4 представлена зависимость равновесной растворимости толуола ( $S_0$ ) в мицеллярных растворах Твин-80. Из этого рисунка видно, что растворимость толуола увеличивается линейно с ростом концентрации ПАВ ( $C$ ) в исследованном концентрационном интервале:  $S_0 = 0,006 + 1,1C$ , погрешность определения не превышала 5%. Тангенс угла наклона линейной зависимости  $S_0(C)$  определяет сольubilизационную емкость мицелл ПАВ ( $MSR$ ), т.е. число молекул (или молей) сольubilизата, приходящихся на 1 молекулу (или моль) ПАВ в мицелле (моль/моль) [19]. Значение  $MSR$  для мицелл Твин-80 по отношению к толуолу составило 1,1 моль/моль.

По величине  $MSR$  можно судить о месте расположения сольubilизата в мицелле: так при локализации сольubilизата преимущественно в углеводородном ядре мицеллы значения  $MSR$ , как прави-

ло, меньше единицы [20], как это наблюдалось при сольubilизации ароматических углеводородов в мицеллах анионных ПАВ. Например, для мицелл додецилсульфата натрия значение  $MSR$  по отношению к толуолу составило 0,5 моль/моль [11]. При расположении сольubilизата как в углеводородном ядре, так и в периферийной части мицеллы величина  $MSR > 1$  [20]. Для мицелл катионных ПАВ, для которых наблюдается электростатическое взаимодействие между положительно заряженными группами ПАВ и  $\pi$ -электронами ароматических сольubilизатов, значения  $MSR$ , как правило, больше 1. Так, при сольubilизации толуола в мицеллах цетилпиридиний хлорида значение  $MSR$  составило 1,3 моль/моль [11]. По-видимому, найденное нами значение  $MSR$  свидетельствует о распределении сольubilизата между углеводородным ядром и внешней оксиэтильной оболочкой мицеллы Твин-80.

Для выяснения влияния концентрации сольubilизата на место его локализации в мицелле нами исследовано влияние соотношения концентраций толуола и ПАВ ( $S/C$ ) в мицеллярной системе на спектры поглощения толуола в области  $\lambda = 230$ –280 нм. На рис. 5 представлены дифференциальные спектры поглощения толуола в воде (а), гексане (б) и водных растворах Твин-80 (в, г) при его различных концентрациях. Видно, что при переходе от неполярного растворителя (рис. 5, б) к полярным (рис. 5 а, в, г) колебательная структура спектров становится менее выраженной. Также видно (рис. 5), что увеличение концентрации толуола не сопровождается сдвигом максимумов полосы поглощения по длинам волн.

В табл. 1 для исследованных нами сред разной полярности при разных значениях  $S$  и  $S/C$  представлены значения длин волн, соответствующие максимумам полосы поглощения ( $\lambda_{\text{макс1}}$ ,  $\lambda_{\text{макс2}}$ ). Видно (табл. 1), что переход от полярного растворителя (воды) к неполярному (гексану) сопровождается батохромным сдвигом. Из той же таблицы видно, что с уменьшением  $S/C$  наблюдается батохромный сдвиг. Это свидетельствует о том, что микроокружение толуола в мицелле при больших значениях  $S/C$  (1,0–2,0) более полярно, чем при малых значениях  $S/C$  (0,2–0,7).

В табл. 1 показано, что значения  $\lambda_{\text{макс1}}$  и  $\lambda_{\text{макс2}}$  оказываются чуть больше для толуола в 0,01 М Твин-80 (т.е. при малых значениях  $S/C$ ), нежели для толуола в гексане. Это может быть обусловле-

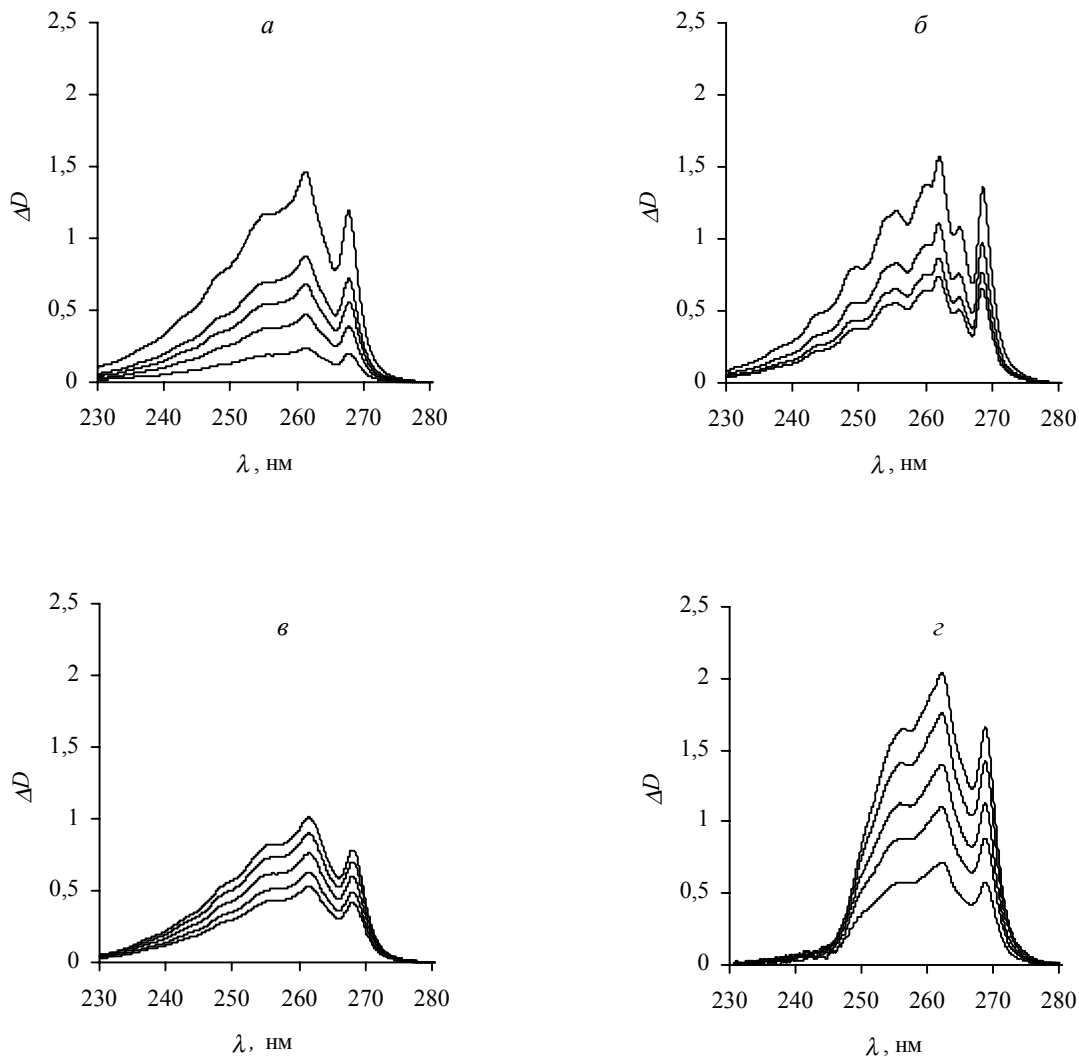


Рис. 5. Дифференциальные спектры поглощения толуола при различной его концентрации в воде (а), гексанае (б) и в 0,002 (в) и 0,01М (г) водных растворах Твин-80. Концентрация толуола изменялась в пределах для а)  $1,1 \times 10^{-3}$ – $6,8 \times 10^{-3}$  М, б)  $2,7 \times 10^{-3}$ – $5,8 \times 10^{-3}$  М, в)  $2,0 \times 10^{-3}$ – $4,0 \times 10^{-3}$  М, г)  $2,2 \times 10^{-3}$ – $6,5 \times 10^{-3}$  М

но как возрастанием показателя преломления среды при переходе от гексана к углеводородному ядру, так и взаимодействием молекул толуола в углеводородном ядре мицеллы между собой [21, 22]. При соотношениях  $S/C \geq 1$  спектры толуола в мицеллярном растворе Твин-80 приближаются к спектру толуола в воде (рис. 5, а, в и табл. 1). Это означает, что с ростом концентрации толуола в мицелле его окружение становится более полярным. По-видимому, при малых значениях  $S/C$  толуол аккумулируется только в углеводородном ядре мицеллы, а при больших значениях  $S/C$  – как в ядре, так и в оксиэтильной части мицеллы. Таким образом, солюбилизат локализуется в угле-

водородном ядре мицеллы до тех пор, пока не будет исчерпана его солюбилизационная емкость, затем толуол начинает накапливаться уже и в оксиэтильном слое.

Методами динамического и статического светорассеяния были исследованы мицеллярные растворы Твин-80 различных концентраций как в присутствии солюбилизата ( $MSR=1,1$  моль/моль), так и без него. Числа агрегации мицелл Твин-80 с толуолом и без него рассчитывали соответственно по уравнениям:

$$N = M_W / (M_{TW} + MSR \cdot M_{\text{тол}}),$$

$$N = M_W / M_{TW},$$

Т а б л и ц а 1

Зависимость значений длин волн, соответствующих максимумам вторичной полосы поглощения толуола, от параметров системы: полярность среды, концентрация толуола ( $S$ ), соотношение концентраций толуола и ПАВ ( $S/C$ )

Среда	$S \cdot 10^3$ , М	$S/C$ , моль/моль	$\lambda_{\text{макс1}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс2}}$ , нм
Вода	1,1–6,8	–	261,3–4	267,8–9
Твин-80 $C = 0,002\text{М}$	2,0–4,0	1,0–2,0	261,5	268,1
Гексан	2,7–5,8	–	262,0–1	268,6–7
Твин-80 $C = 0,01\text{М}$	2,2–6,5	0,2–0,7	262,2–3	268,9

где  $M_{TW}$  и  $M_{\text{тол}}$  – молекулярный вес соответственно Твин-80 и толуола. Результаты расчетов представлены в табл. 2. В этой же таблице указаны размеры мицелл. Из табл. 2 видно, что сольubilизация толуола приводит к укрупнению мицелл и возрастанию чисел агрегации.

Сочетание данных статического и динамического светорассеяния позволило оценить степень гидратации исследованных мицелл. Поскольку средний гидродинамический объем мицелл ( $V_h$ ), найденный методом ДС, включает гидратную воду, а объем мицеллы  $V_{th}$ , найденный методом СС, соответствует флуктуации концентрации, т.е. негидратированной мицелле [23], то гидратация может быть определена путем сопоставления этих двух объемов. Как известно [23], мерой гидратации мицеллы НПВ является число молекул воды, приходящееся на одно ОЕ звено гидрофильной части молекулы ПАВ. Сопоставляя значения  $V_{th}$  и  $V_h$ , мы оценивали степень гидратации из следующего соотношения:

$$n_{w/OE} = (V_h - V_{th}) \cdot \rho_0 \cdot N_A / (20N \cdot M_0),$$

где  $M_0$  и  $\rho_0$  – молекулярная масса и плотность воды, 20 – число оксиэтильных фрагментов в молекуле Твин-80. В предположении сферичности мицелл их средний гидродинамический объем рассчитывали по формуле  $V_h = 4/3\pi R_h^3$ . Объем

индивидуальных и содержащих сольubilизат мицелл (в предположении аддитивности объемов компонентов) рассчитывали на основе чисел агрегации соответственно из соотношений:

$$V_{th} = N \cdot M_{TW} / (N_A \cdot \rho_{TW}) \text{ и}$$

$$V_h = N \cdot \{M_{TW} / (N_A \cdot \rho_{TW}) + MSR \cdot M_{\text{тол}} / (N_A \cdot \rho_{\text{тол}})\},$$

где  $\rho_{TW}$  и  $\rho_{\text{тол}}$  – плотности Твин-80 (1,082 г/см<sup>3</sup>) и толуола (0,867 г/см<sup>3</sup>) соответственно. Результаты расчетов также представлены в табл. 2. Оказалось, что степень гидратации мицеллы без сольubilизата составила примерно 6 молекул воды на одно оксиэтильное звено. Это согласуется с литературными данными: так, для оксиэтилированного гексадецилового спирта ( $C_{16} \text{OE}_{21}$ ) степень гидратации, определенная разными методами, лежит в пределах 5,74–6,91 молекул воды на одно оксиэтильное звено [2]. Видно также (табл. 2), что в присутствии сольubilизата степень гидратации мицеллы увеличивается почти в два раза.

В исследованном концентрационном интервале ПАВ при  $MSR = 1,1$  моль/моль толуол располагается и в углеводородном ядре, и во внешнем слое мицеллы (соотношение  $S/C > 1$ ). Локализация толуола в оксиэтильном слое мицеллы должна бы приводить к уменьшению степени гидратации мицеллы. Действительно, в результате гидратации

Т а б л и ц а 2

## Влияние солюбилизации толуола на свойства мицелл Твин-80 в водном растворе

$MSR$ , моль/моль	$R_h$ , нм	$N$ , молекул ПАВ	$n_{W/OE}$ , молекул $H_2O$
0	$3,6 \pm 0,5$	34	6
1,1	$5,0 \pm 0,5$	58	11

Примечание.  $MSR$  – солюбилизационная емкость мицелл по отношению к толуолу,  $R_h$  – средний гидродинамический радиус,  $N$  – число агрегации молекул ПАВ,  $n_{W/OE}$  – количество молекул воды, приходящихся на ОЕ звено молекулы ПАВ.

оксиэтильных цепей НПАВ незначительная часть звеньев представляет собой оксониевые соединения, примерно третья часть звеньев образует переходную структуру, характеризующуюся недостатком электронной плотности на эфирном атоме кислорода [1]. Перечисленные выше оксиэтильные звенья взаимодействуют либо с  $\pi$ -электронами ароматического кольца солюбилизата [11], либо с атомами кислорода молекул воды. Это должно было бы приводить к уменьшению степени гидратации мицеллы в присутствии ароматического солюбилизата. Однако известно [1], что заметные количества воды могут быть заключены в пространстве между закрученными оксиэтильными цепями и что, чем более вытянуты оксиэтильные цепи данного НПАВ, тем больше молекул воды может заключаться между ними. Поэтому обнаруженное нами увеличение степени гидратации мицелл Твин-80 свидетельствует о разворачивании оксиэтильных цепей в присутствии солюбилизата. Чтобы проверить это предположение мы оценили толщину оксиэтильного слоя в мицелле Твин-80 в присутствии солюбилизата и без него. На основе данных УФ-спек-

трофотометрии можно считать солюбилизационную емкость углеводородного ядра равной 0,7 моль/моль. В предположении аддитивности объемов молекул толуола ( $V_{\text{тол}}$ ) и углеводородной части молекулы НПАВ ( $V_{\text{OL}} = 0,4847 \times 10^{-21} \text{ см}^3$  [19]) нами были оценены объем углеводородного ядра ( $V_c$ ), его радиус ( $R_c$ ) и толщина оксиэтильного слоя мицеллы ( $d$ ) в соответствии со следующими выражениями:

$$V_c = N(V_{\text{OL}} + 0,7 V_{\text{тол}}), R_c = (3V_c/4\pi)^{1/3}, d = R_h - R_c.$$

Оказалось, что солюбилизация толуола приводит к увеличению  $d$  от 2 до 3 нм.

Таким образом, солюбилизация толуола в мицеллах Твин-80 сопровождается увеличением размеров и чисел агрегации мицелл, а также разворачиванием оксиэтильных цепей НПАВ, приводящим к увеличению степени гидратации мицеллы.

Авторы приносят глубокую благодарность профессору Московского государственного университета М.Я. Мельникову за любезно предоставленную возможность работы на спектрофотометре “Shimadzu UV-2401PC”.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32408).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982.
2. Schott H. // J. Colloid Interface Sci. 1967. **24**. P. 193.
3. Schick M.J., Atlas S.M., Eirich F.R. // J. Phys. Chem. 1962. **66**. №7. P. 1326.
4. Nakagawa T., Kuriyama K., Inoue H. // J. Colloid Sci. 1960. **15**. №3. P. 268.
5. Соловьева Т.С., Еремина Л.В., Панич Р.М. // Коллоидн. журн. 1969. **31**. №5. С. 749.
6. Coupland J.N., Brathwaite D., Fairley P., McClements D.J. // J. Colloid Interface Sci. 1997. **190**. №1. P. 71.
7. Bohon R. L., Claussen W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1951. **73**. №4. P. 1571.
8. Сенявин М.М., Мясоедов Б.Ф. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. М., 1987. С. 45.
9. Задымова Н.М., Кармашева Н.В., Потешнова М.В. // Коллоид. журн. 2002. **64**. № 4. С. 449.



10. *Задьмова Н.М., Цикурина Н.Н., Потешнова М.В.* // Коллоид. журн. 2003. **65**. №3. С. 347.
11. *Потешнова М.В., Задьмова Н.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 185.
12. *Lang L. (ed.)* Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Budapest. 1972. **16**. P. 61.
13. *Koppel D.E.* // J. Chem. Phys. 1972. **57**. № 11. P. 4814.
14. *Stanley E.N.* Introduction to phase transitions and critical phenomena. L., 1971.
15. *Schurtenberger P., Cavaco C.* // Langmuir. 1994. **10**. № 1. P. 100.
16. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986.
17. *Finnigan J.A., Jacobs D.J.* // Chem. Phys. Lett. 1970. **6**. № 3. P. 141.
18. *Debye P.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. **51**. № 2. P. 575.
19. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
20. *Rosen M.J.* Surfactants and interfacial phenomena. N.Y., 1989.
21. *Арьев И.А., Клименко Н.А., Мамонтова А.А.* // Коллоид. журн. 1984. **46**. № 5. С. 1002.
22. *Rehfeld S.J.* // J. Phys.Chem. 1970. **74**. №1. P. 117.
23. *Shick M.J.* Nonionic surfactants. N.Y., 1967. P. 569.

Поступила в редакцию 28.10.03

## INFLUENCE OF AROMATIC SOLUBILIZATOR (TOLUENE) ON THE CHARACTERISTICS OF NONIONIC SURFACTANT MICELLES TWEEN-80 IN AQUEOUS SOLUTIONS

M.V. Poteshnova, N.M. Zadyмова, D.S. Rudelev

(Division of Colloid Chemistry)

**Comprehensive colloid-chemical investigation (by dynamic and static light scattering, spectrophotometry) of toluene solubilization in nonionic surfactant Tween-80 aqueous solutions allowed to reveal the solubilize influence on the micelle parameters. It was shown that the toluene solubilization leads to the increasing of size, aggregation number, hydration degree, thickness of polyoxyethylene layer of micelles. The influence of solubilize concentration on solubilize site in micelle was analyzed.**