КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74:661.105

Е. Р. Айрапетова, Н. Н. Кочурова, О. П. Коротких, Н. Г. Абдулин

ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ*

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Физико-химические свойства мицеллярных растворов ПАВ имеют ряд специфических особенностей. Одной из таких особенностей является самоагрегация, вызывающая большой интерес благодаря множеству приложений и специфичности самого механизма мицеллообразования. Развитие методов измерений, увеличение диапазона концентраций и изучение полиморфизма мицелл показали, что помимо одного вида мицелл с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) $ККМ_1$ существует другой вид мицелл, с $ККМ_2$. В статье предложены результаты исследования водных мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ в концентрационном диапазоне, превышающем $ККМ_1$, для анализа структурного полиморфизма агрегатов, происходящего в очень узкой области концентрации. В широком концентрационном диапазоне исследована относительная вязкость водных растворов трёх катионных ПАВ: $C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$, $C_{14}H_{29}NC_5H_5Cl$ и $C_{19}H_{42}NBr$ — $0{,}2\cdot10^{-1}$–$3\cdot10^{-1}$ моль/л, $1\cdot10^{-3}$–$9{,}2\cdot10^{-3}$ моль/л и $7{,}4\cdot10^{-4}$–$5\cdot10^{-1}$ моль/л соответственно при температурах 20–40 °C. Обнаружено 3–4 значения ККМ, установлено, что в области ККМ вязкость представляет собой немонотонную функцию от концентрации и имеет минимумы и максимумы. Выявлено существование минимума на кривой температурной зависимости вблизи 30 °C. Это объясняется изменением типа гидратации активного иона благодаря происходящим изменениям в структуре воды. Библиогр. 25 назв. Ил. 5. Табл. 1.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицеллы, критическая концентрация мицеллообразования.

E. R. Airapetova, N. N. Kochurova, O. P. Korotkikh, N. G. Abdulin

DEPENDENCE OF RELATIVE VISCOSITY OF WATER MICELLAR SOLUTIONS SURFACTANT ON THE CONCENTRATION AND TEMPERATURE*

St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Russian Federation

Physical-chemical properties of micellar surfactant solutions have a number of specific features which are widely investigated. One of these features is self-aggregation, which raises much interest due to multiple applications and peculiarity of micellization mechanism itself. The development

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президента России «Ведущие научные школы Российской Федерации» (НШ № 4464.2012.3).

of measurement methods, expansion of the concentration range, and investigation of micelle polymorphism have demonstrated that in addition to micelles with single critical micelle concentration (CMC) CMC_1, there is another sort of micelle characterized by CMC_2. This study investigates water micellar solutions surfactant with concentrations higher than CMC_1 and CMC_2 in order to analyze a wider range of trancformations of aggregates and to try to observe directly the moment of transformation, which takes place in a very narrow range of concentrations. Relative viscosity of water solutions of three cationic surfactant: $C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$, $C_{14}H_{29}NC_5H_5Cl$ and $C_{19}H_{42}NBr$, — is measured in a wide range of concentration: $(0.2 \div 3) \cdot 10^{-1}$, $(1 \div 9.2) \cdot 10^{-3}$ mol/l and $7.4 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-1}$ mol/l, and a temperature range of 20–40 °C. It reveals three to four values of CMC and establishes that in the region of critical micelle concentration the viscosity is a nonmonotonic function of concentration and has minima and maxima. It was found the minimal value for temperature dependence curve at about 30 °C. This was explained by a change in a type of hydration of surfactant ions due to a change in water structure. Refs 25. Figs 5. Tables 1.

Keywords: surfactant, micelle, self-aggregation, critical micelle concentration.

Исследование мицеллярных коллоидов представляет значительный интерес благодаря ряду специфических физико-химических свойств данных систем, которые связаны с явлением самоагрегации, характерным для растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), обусловливающим изменения объёмных и поверхностных свойств. Изучение образования и полиморфных превращений мицеллярных агрегатов имеет фундаментальное и прикладное значение. Особенности поведения мицеллярных систем широко исследуются, открывая новые аспекты их применения [1–3].

Целый ряд методов исследования мицеллярных систем, таких как тензиометрия для определения равновесного и динамического поверхностного натяжения, кондуктометрия, микрокалориметрия, вискозиметрия, метод капиллярных волн, метод динамического рассеяния света, позволяет выявлять особенности структурных процессов при изменении термодинамических параметров. Развитие методов измерений, увеличение диапазона концентраций и изучение полиморфизма мицелл показали наличие разнообразных структурных изменений в агрегационных системах выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) $ККМ_1$.

Целью нашей работы являлось исследование мицеллярных растворов в концентрационном диапазоне, превышающем $ККМ_1$, для анализа структурного полиморфизма агрегатов, происходящего в очень узкой области концентрации. Для этого была изучена относительная вязкость водных растворов катионных ПАВ с разной длиной углеводородной цепи: хлорида додецилпиридиния ($C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$) — ДПХ, хлорида тетрадецилпиридиния ($C_{14}H_{29}NC_5H_5Cl$) — ТПХ и бромида цетилтриметиламмония ($C_{19}H_{42}NBr$) — ЦТАБ.

Вещества для исследования были предоставлены сельскохозяйственным институтом г. Вагингена (Голландия). Растворы готовились с использованием бидистиллированной воды. Чистота исследуемых ПАВ проверялась по отсутствию минимума на изотерме поверхностного натяжения (рис. 1).

Поверхностное натяжение измерялось методом отрыва кольца [4]. Для определения динамической вязкости использовался капиллярный вискозиметр «Уббелоде» (модификация ВПЖ-2) [5] в водном термостате, при температурах 20, 25, 30, 35 и 40 ℃, с точностью стабилизации 0,05 ℃. Диапазон исследуемых концентраций: ДПХ — $0{,}2 \times \times 10^{-1}$–$3 \cdot 10^{-1}$ моль/л; ТПХ — $1 \cdot 10^{-3}$–$9{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ЦТАБ — $7{,}4 \cdot 10^{-4}$–$5 \times \times 10^{-1}$ моль/л. Погрешность измерений определена на основании разброса экспериментальных данных и не превышает 0,8 %. Концентрационные зависимости относительной вязкости растворов ПАВ приведены на рис. 2–4.

В ходе исследования выявлено, что с ростом концентрации увеличение вязкости происходит немонотонно. Для всех ПАВ в приведенном температурном диапазоне об-

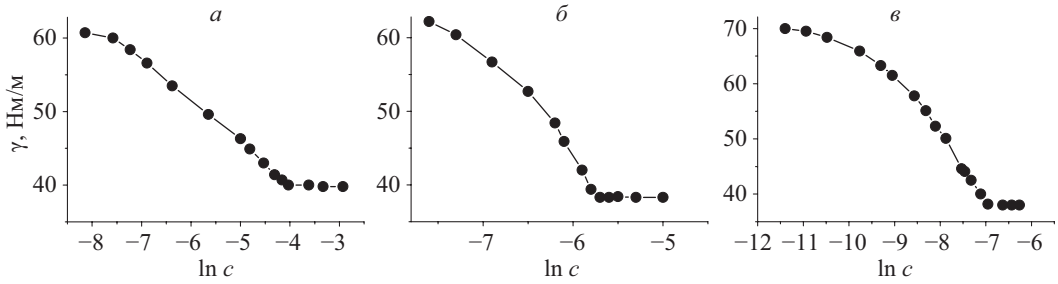

Рис. 1. Зависимости равновесного поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от $\ln c$: ДПХ при 20 °C (*а*); ТПХ при 25 °C (*б*); ЦТАБ при 20 °C (*в*)

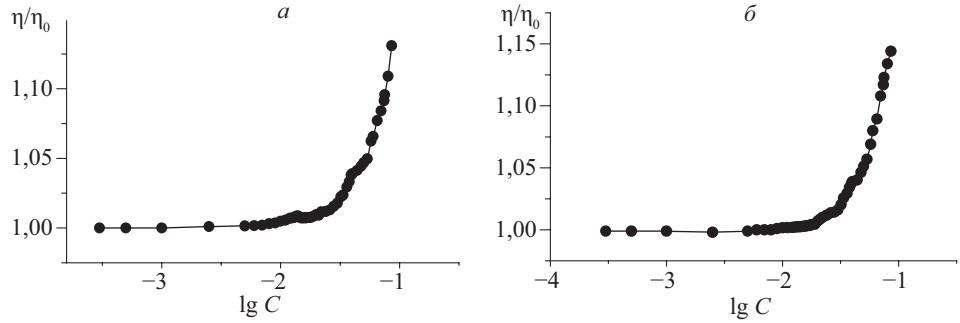

Рис. 2. Зависимость относительной вязкости водных растворов ДПХ от концентрации при температуре 303 К (*а*) и 308 К (б)

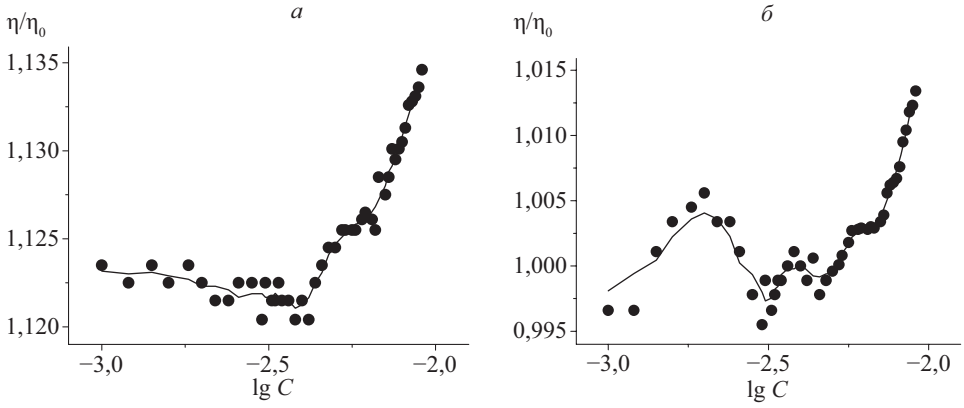

Рис. 3. Зависимость относительной вязкости водных растворов ТПХ от концентрации при температуре 298 К (*а*) и 303 К (б)

наружено несколько областей экстремального поведения функции. Для ДПХ можно отчетливо выделить две таких области до характерного излома кривой, для ТПХ и ЦТАБ — таких областей три, далее следует значительное увеличение угла наклона концентрационной зависимости, что однозначно характеризуется наличием фазового перехода. Первая область немонотонного поведения кривой концентрационной зависимости для всех исследуемых ПАВ определяется нами как область $ККМ_1$ и даёт хорошую корреляцию с данными для $ККМ_1$ других источников (таблица) [11, 16, 20].

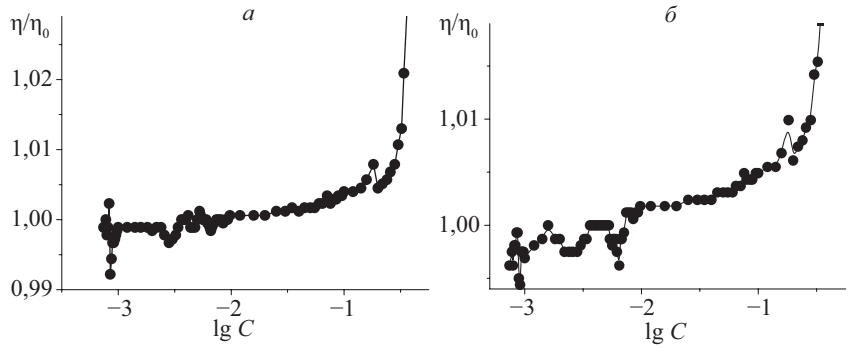

Рис. 4. Зависимость относительной вязкости водных растворов ЦТАБ от концентрации при температуре 303 K (*а*) и 308 K (б)

Значения ККМ$_1$, полученные различными методами

ПАВ	T, ℃	ККМ$_1$, 10^{-3} моль/л	Метод исследования
ДПХ	20	19	Эквивалентная электропроводность [20]
	20	16,6	Вискозиметрия, данная работа
	25	14,6	Поверхностное натяжение [16]
	25	13,0	Вискозиметрия, данная работа
	25	17,7	Эквивалентная электропроводность [20]
	30	13,5	Вискозиметрия, данная работа
	30	12,4	Калориметрия [11]
	30	17,4	Удельная электропроводность [16]
	30	13,7	Эквивалентная электропроводность [20]
	35	19,0	Вискозиметрия, данная работа
	35	19,8	Эквивалентная электропроводность [20]
	40	21,7	Эквивалентная электропроводность [20]
ТПХ	18,5	3,1	Поверхностное натяжение [16]
	20	4,26	Эквивалентная электропроводность [20]
	20	4,2	Вискозиметрия, данная работа
	25	3,5	Калориметрия [11]
	25	4,18	Удельная электропроводность [16]
	25	3,49	Эквивалентная электропроводность [20]
	25	3,6	Вискозиметрия, данная работа
	30	2,57	Поверхностное натяжение [16]
	30	4,1	Светорассеяние [16]
	30	2,23	Эквивалентная электропроводность [20]
	30	3	Вискозиметрия, данная работа
	35	4,75	Эквивалентная электропроводность [20]
	35	3,2	Вискозиметрия, данная работа
	40	5,88	Эквивалентная электропроводность [20]
	40	4,2	Вискозиметрия, данная работа
ЦТАБ	30	0,82	Светорассеяние [16]
	30	0,84	Вискозиметрия, данная работа
	35	0,95	Удельная электропроводность [16]
	35	0,86	Вискозиметрия, данная работа
	40	0,92	Вискозиметрия, данная работа

В случае ДПХ кривая зависимости не имеет ярко выраженных экстремумов, однако для ТПХ и ЦТАБ области немонотонного поведения функции характеризуются появлением чередующихся максимумов и минимумов на фоне слабого роста, что объясняется влиянием роста длины углеводородной цепи. Основным фактором является увеличение степени гидрофобности, но в литературе отмечено, что существуют и стерические причины, иными словами, мицеллы, сохраняя свою общую форму, имеют другую форму внутримицеллярной организации молекул при увеличении углеводородной цепи [19].

Также для всех исследуемых ПАВ экстремальное поведение функции значительнее с повышением температуры. При сравнении с данными, полученными другими методами исследования (поверхностное натяжение, электропроводность), первая точка растущего максимума первой экстремальной области соответствует $ККМ_1$.

Помимо исследования вязкости ПАВ полученные данные были сопоставлены с данными по электропроводности для ТПХ и ДПХ, взятыми из работы [20]. Корреляция для немонотонной зависимости эквивалентной электропроводности λ и вязкости η/η_0 от концентрации приведены на рис. 5.

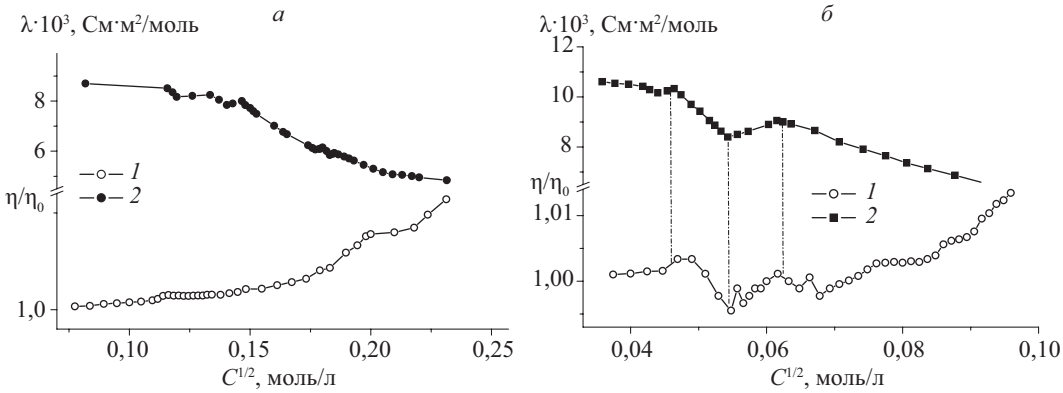

Рис. 5. Относительная вязкость и эквивалентная электропроводность ДПХ при 298 К (*а*) и ТПХ при 303 К (*б*):

1 — относительная вязкость; *2* — эквивалентная электропроводность

Можно заметить, что максимум на зависимости вязкости соответствует минимуму на кривой электропроводности, так что $\lambda \sim 1/\eta$ [7]. Корреляция электрической проводимости λ и вязкости водного раствора ионогенного ПАВ приводилась в [8]. Теоретически это явление объяснил А. И. Русанов [9], показав, что существование экстремумов определяется изменением чисел агрегации в процессе формирования мицелл, который ведёт к изменению связывания противоиона.

Выявлено также, что найденные $ККМ_1$—$С_4$ имеют минимальные значения при температуре $\approx$ 30 °С, это подтверждается рядом работ [21–24]. Данное явление можно объяснить изменением особой ажурной структуры водных растворов, которое происходит выше 30 °С и сопровождается модификацией природы гидратации активного иона [14, 22].

Таким образом, выявлено аномальное поведение зависимости относительной вязкости от концентрации изучаемых ПАВ. В районе ККМ относительная вязкость проходит через минимум, которому предшествует максимум, что соотносится с теоретическими представлениями А. И. Русанова об электропроводности мицеллярных растворов [9]. Минимум относительной вязкости возрастает с температурой и с увеличением длины

углеводородного радикала. Корреляция вязкости и электрической проводимости водных растворов ДАЭДМБАХ и хлоридов алкилпиридиния показывает обратную пропорциональность электропроводности и вязкости [7, 8].

Увеличение области концентрации и температур в исследованиях объёмных свойств мицеллярных растворов в наших экспериментах показало (как в [1]), что ККМ является не точкой, а должна рассматриваться некоторой областью концентраций, в которой изменение вязкости и электропроводности является немонотонным. Этот новый результат отличается от формулы Эйнштейна

$$\eta = 2{,}5vcN_A/M,$$

где v — объём частицы ПАВ; c — концентрация; N_A — число Авогадро; M — молекулярный вес ПАВ, потому что структура фазы в мицеллярном растворе изменяется с его концентрацией. И следует учитывать взаимодействие растворителя и растворённого вещества [25], что обсуждается в ряде работ.

Литература

1. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992. 280 с.

2. *Kuni F. M., Shchekin A. K., Rusanov A. I., Grinin A. P.* Boltzmann distributions and slow relaxation in systems with spherical and cylindrical micelles // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 1534–1543.

3. *Goddard E. D., Ananthapadmanabhan K. P.* Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins // J. Dispersion Sci. Technology. 1993. § 169.95. P. 1–427.

4. *Кочурова Н. Н., Коротких О. П., Дмитровская М. В.* Поверхностное натяжение водных растворов хлорида додециламидоэтилдиметиламмония // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. С. 853–855.

5. *Ережников В. Н., Башлыкова С. Н.* Мицеллярные превращения в водных растворах цетилпиридинийроданида по вискозиметрическим данным // Коллоид. журн. 1995. Т. 57, № 3. С. 431–434.

6. *Кей Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматгиз, 1962. 248 с.

7. *Кочурова Н. Н., Дмитровская М. В., Айрапетова Е. Р.* и др. Физико-химические свойства низкоразмерных систем — мицеллярных растворов ПАВ и ПАВ/полимерных комплексов // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 1–4.

8. *Маркина З. Н., Паничева Л. П., Задымова Н. М.* Аномалия концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности в водных растворах ионогенных мицеллообразующих ПАВ при различных температурах // Коллоид. журн. 1997. Т. 59, № 3. С. 341–349.

9. *Русанов А. И.* К теории электропроводности мицеллярного раствора // Коллоид. журн. 1998. Т. 60, № 6. С. 808–814.

10. *Gonzalez-Perez A., Varela L. M., Garcia M., Rodriguez J. R.* Sphere to rod transitions in homologous alkylpyridinium salts: A Stauff-Klevens-type equation for the second critical micelle concentration // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 293, N 1. P. 213–221.

11. *Mallick A., Haldar B., Maiti S., Chattopadhyay N.* Constrained photophysics of 3-acetyl-4-oxo-6,7-dihydro-12H indolo-[2,3-a] quinolizine in micellar environments: a spectrofluorometric study // J. Colloid Interfase Sci. 2004. Vol. 278. P. 215–223.

12. *Михалкин А. П.* Вклад метода спектроскопии ЯМР в современные представления о процессе мицеллообразования // Коллоид. журн. 1994. Т. 56, № 3. С. 400–404.

13. *Hong-Un Kim, Kyung-Hee Lim.* A model on the temperature dependence of critical micelle concentration // Colloid and Surfaces (A). 2004. Vol. 235. P. 121–128.

14. *Kochurova N. N., Rusanov A. I.* Dynamic surface properties of water: Surface tension and surface potential // J. Colloid Interface Sci. 1981. Vol. 81. P. 297.

15. *Коротких О. П., Кочурова Н. Н.* Особенности мицеллообразования в водном растворе хлорида додецилпиридиния // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 75, № 7. С. 1214–1216.

16. *Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988. 200 с.

17. *Varade D., Joshi T., Aswal W. K.* et al. Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride // Colloids Surf. (A). 2005. Vol. 259. P. 95.

18. *Fujiwara M., Okano T., Nakashima T.* et al. A temperature study on critical micellization concentration (CMC), solubility, and degree of counter binding of α-sulfonatomyristic acid methyl ester in water by electroconductivity measurements // Colloid Polym. Sci. 1997. Vol. 275. P. 474.

19. *Сердюк А. И., Кучер Р. В.* Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наук. думка, 1987. 204 с.

20. *Коротких О. П.* Влияние концентрации и температуры на агрегацию в водных растворах ПАВ N-алкилпиридиниего ряда: дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 2007.

21. *Mehrian T., Keizer A., Korteweg A. J., Lyklema J.* Thermodynamics of micellization of n-alkylpyridinium chlorides // Colloids Surf. (A). 1993. Vol. 71. P. 255.

22. *Кочурова Н. Н., Сурков К. Н., Русанов А. И.* О гидратации поверхностно-активных ионов // Журн. общей химии. 1995. Т. 65. С. 1276–1278.

23. *Kim H. U., Lim K. H.* A model on the temperature dependence of critical micelle concentration // Colloids Surf. (A). 2004. Vol. 235. P. 121.

24. *Коротких О. П., Кочурова Н. Н.* Влияние температуры на агрегацию в водных растворах хлорида додецилпиридиния // Журн. физ. химии. (А). 2007. Т. 81. С. 1059.

25. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2013 г.

Контактная информация

Айрапетова Елена Робертовна — инженер; e-mail: lenamarr@mail.ru
Кочурова Наталья Николаевна — профессор; e-mail: oleg@nk2235.spb
Коротких Ольга Петровна — инженер; e-mail: korotkih@yandex.ru
Абдулин Наиль Гарифович — инженер; e-mail: nailag@mail.ru

Airapetova E. R. — engineer; e-mail: lenamarr@mail.ru
Kochurova N. N. — Professor; e-mail: oleg@nk2235.spb
Korotkikh O. P. — engineer; e-mail: korotkih@yandex.ru
Abdulin N. G. — engineer; e-mail: nailag@mail.ru