



УДК 544.776

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

**А. А. Тихова,
Н. А. Глухарева,
Е. Н. Колесникова**

Белгородский
государственный
университет,
Россия, 308015 г. Белгород,
ул. Победы 85

E-mail: glukhareva@bsu.edu.ru;
ekolesnikova@bsu.edu.ru

С использованием метода динамического светорассеяния изучены водные растворы оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ, определены размеры агрегатов и их изменение с ростом температуры.

Ключевые слова: неионогенные поверхностно-активные вещества, мицеллообразование, динамическое светорассеяние.

Введение

Уникальная особенность дифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) с хорошо сбалансированными углеводородной цепью и концевой полярной группой заключается в их способности по достижении определенной концентрации в растворе самопроизвольно образовывать агрегаты, называемые мицеллами [1, 2].

Среди мицеллообразующих ПАВ широкое распространение получили оксиэтилированные продукты, которые используются практически во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, фармацевтике, нефтедобыче и добыче полезных ископаемых. Их высокая моющая способность, умеренное пенообразование, эмульгирующие и стабилизирующие свойства позволяют применять их для самых разных целей: при производстве концентратов эмульсий и пестицидных порошков, очистке и обработке металлов, в фармацевтических и косметических препаратах, в меховой и кожевенной промышленности, и, главным образом, при производстве синтетических моющих средств [3].

Несмотря на то, что к настоящему времени коллоидно-химические свойства растворов оксиэтилированных ПАВ достаточно хорошо описаны, установлены закономерности изменения свойств ПАВ этого типа в зависимости от структуры [4-7], современные экспериментальные методы и новые приборы открывают возможности для более подробного изучения поведения таких систем.

Цель настоящей работы – определение размеров мицелл, образующихся в водных растворах оксиэтилированных НПАВ, а также изучение изменения размера агрегатов с ростом температуры с использованием метода динамического светорассеяния.

Экспериментальная часть

Было исследовано образование агрегатов в водных растворах, содержащих неионогенные ПАВ: этоксилат nonилфенола с разветвленным углеводородным радикалом $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_mOH$ со средней степенью оксиэтилирования $m=10$ (Неонол АФ 9-10 – продукт ООО «Нижнекамскнефтехим»), а также этоксилат додеканола $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_mOH$, $m=25$ (лабораторный образец).

Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) определяли по изотермам поверхностного натяжения, которое измеряли методом отрыва кольца на тензиометре Kruss (Германия). Для Неонола АФ9-10 ККМ составила $8.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для этоксилата додеканола – $8.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 20 °С, что согласуется с литературными данными для аналогичных НПАВ [5].



Температуру помутнения растворов с различной концентрацией определяли визуально согласно ГОСТ Р 50346-92. Для 1 %-ных растворов она составила 64 °С для Неонола АФ9-10 и 85 °С для этоксилата додеканола.

Измерение размера агрегатов НПАВ в растворах проводили с использованием анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с лазерным источником излучения (He-Ne, 633 нм, 4mW). Датчик прибора регистрирует изменение интенсивности рассеянного света под углом 173 градуса в зависимости от времени, это изменение обусловлено броуновским движением рассеивающих частиц. На основании полученных данных определяется коэффициент диффузии, который используется для расчета среднего гидродинамического диаметра сферического агрегата по уравнению Эйнштейна-Смолуховского. Анализатор снабжен соответствующим программным обеспечением. Результат представляется в виде кривых распределения частиц по размеру.

Для проведения измерений растворы НПАВ готовили на дважды дистиллированной воде. Обеспыливание растворов осуществляли фильтрованием их через микрофильтр с размером пор 0,2 мкм в кварцевую измерительную кювету, которую перед проведением анализа многократно промывали свежеперегнанным ацетоном. Измерения проводили в интервале температур от 20 до 85 °С, нагревание осуществляли непосредственно в измерительной кювете.

Результаты и их обсуждение

Значения температуры помутнения растворов НПАВ при различной концентрации и ККМ позволили построить фазовые диаграммы изучаемых систем. На рис. 1 в качестве примера представлен фрагмент фазовой диаграммы водного раствора этоксилата додеканола. Для Неонола АФ9-10 диаграмма в целом аналогична приведенной. Слева очень близко к оси ординат расположена линия температурной зависимости ККМ (линия АВ). Область I отвечает истинному раствору, в котором концентрация ПАВ недостаточна для образования агрегатов. Область существования мицелл в растворе (II) ограничена слева линией ККМ, сверху линией температуры помутнения (линия ВС). При этой температуре происходит выделение новой фазы, обогащенной поверхностно-активным веществом, и система становится гетерогенной. При дальнейшем нагревании и при достаточно высокой концентрации раствора возможно расслоение системы. Полагают, что выделение новой фазы связано с уменьшением растворимости ПАВ, обусловленным дегидратацией оксиэтильной цепочки с ростом температуры [4]. В связи с этим представляло интерес установить, как изменяется размер мицелл в растворе с ростом температуры.

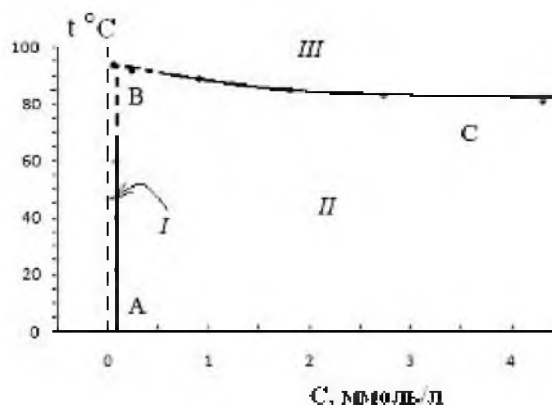
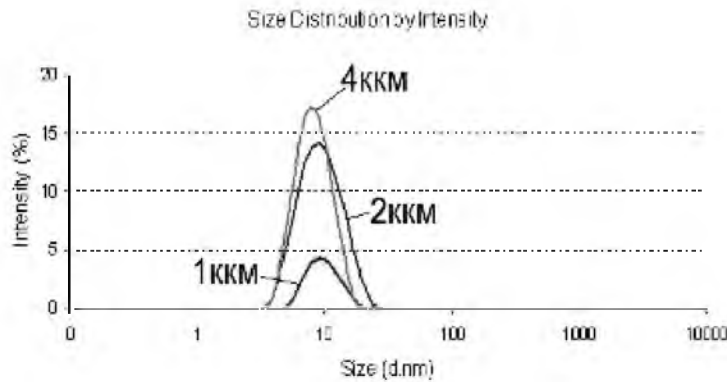


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы водного раствора этоксилата додеканола

Следует отметить, что светорассеяние в чистой обеспыленной воде, а также в истинных растворах НПАВ не наблюдается. На рис. 2 приведены результаты измерения светорассеяния для мицеллярных водных растворов Неонола АФ 9-10 с различной концентрацией, превышающей ККМ. Высота пика, соответствующего раствору с концентрацией, равной ККМ, очень мала. С ростом концентрации увеличивается интен-

сивность светорассеяния, что наряду с практически неизменным размером агрегатов говорит об увеличении их количества в растворе. Средний гидродинамический диаметр мицелл составил 7,8 нм, что согласуется с литературными данными, полученными для аналогичных ПАВ [8].



Для изучения влияния температуры на размер агрегатов использовали раствор с концентрацией, превышающей ККМ.

Рис. 2. Распределение мицелл по размеру в водных растворах Неонола АФ 9-10 различной концентрации

Мицеллы, образуемые этоксилатом додеканола при концентрации 4ККМ, имеют гидродинамический диаметр 6,3 нм, который практически не увеличивается с ростом температуры до 80 °С. Лишь при температуре выше 80 °С, т.е. близкой к точке помутнения, наблюдается небольшое увеличение мицелл. В растворе с концентрацией этоксилата додеканола 20 ККМ средний гидродинамический диаметр мицелл практически такой же и увеличивает при температуре выше 75 °С, достигая 11,6 нм при 85 °С.

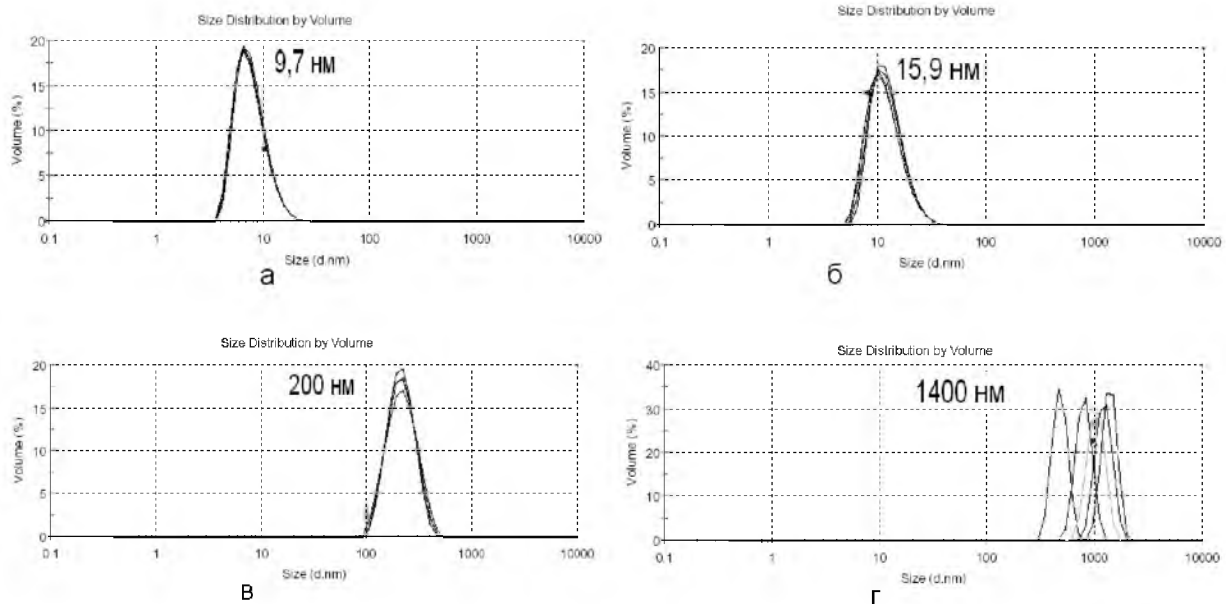


Рис. 3. Изменение среднего гидродинамического диаметра мицелл в водном растворе Неонола АФ 9-10 с ростом температуры: а) 20°С, б) 40°С, в) 65°С, г) 75°С

Результаты, полученные для 5 %-ного водного раствора Неонола АФ 9-10, представлены на рис. 3. В интервале температур от 20 °С до 65 °С происходит монотонное увеличение размера агрегатов от 9,7 до 200 нм. Однако следует отметить, что при такой высокой концентрации НПАВ в растворе скорее всего образуются уже не сферические мицеллы. При высокой температуре, от 70 до 75 °С, размер агрегатов резко увеличивается и достигает 1400 нм, что соответствует помутнению системы.

Заключение

Таким образом, с использованием метода динамического светорассеяния изучены водные растворы оксиэтилированных неионогенных ПАВ. Полученные резуль-



таты свидетельствуют об увеличении размеров мицелл с ростом температуры и образовании крупных частиц при приближении к температуре помутнения.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг. (госконтракт №П1366 от 02.09.2009).

Список литературы

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 352 с.
3. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
4. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. – М.:Химия, 1982. – 752 с.
5. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
6. Агеев А.А., Волков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. – М: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004. – 464 с.
7. Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications (Stud. Interface Sci., 13)/Ed/ V.B. Fainerman, D. Mobius and R. Miller. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 635 p.
8. Phillis G.D.J., Yambert J.E. Solvent and Solute Effects on Hydration and Aggregation Numbers of Triton X-100 Micelles // Langmuir. – 1996. – Vol. 12. – № 14. – P. 3431-3436.

STUDY OF AGGREGATION OF ETHOXYLATED NONIONIC SURFACTANTS IN AQUEOUS SOLUTIONS BY DYNAMIC LIGHT SCATTERING

**A. A. Tikhova,
N. A. Glukhareva,
E. N. Kolesnikova**

*Belgorod State University, Pobedy
St., 85, Belgorod, 308015, Russia*

E-mail:

*glukhareva@bsu.edu.ru;
ekolesnikova@bsu.edu.ru*

Aqueous solutions of ethoxylated nonionic surfactants have been studied by the method of dynamic light scattering, sizes of aggregates and their change with temperature have been determined.

Key words: nonionic surfactants, micelle formation, dynamic light scattering.