

УДК 541.182.64:543.42.062

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ТВИН-80–ВОДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Еленский, Б.Н. Тарасевич, Г.П. Ямпольская

(кафедра коллоидной химии)

Измерены ИК-спектры (в области 4000–600 см⁻¹) бинарных смесей неионного ПАВ Твин-80 с водой при комнатной температуре и при широком варьировании состава смеси с целью определения возможности применения метода для оценки фазового состояния смесей. Обнаружены изменения в областях: валентных колебаний ОН групп воды, С–Н групп, а также С–О–С связей оксиэтиленовых групп. Анализ изменений полосы поглощения валентных колебаний ОН групп воды (3600–3000 см⁻¹) позволил установить ступенчатое уменьшение доли молекул воды, связанных водородными связями. Это позволяет предположить образование новых лиотропных фаз, устойчивых в областях концентраций 20–30% (прямая) и 40–50% (обращенная), с точкой инверсии фаз при 35%-м содержании Твин-80. Вывод согласуется с результатами реологических измерений.

При изменении состава и температуры в бинарных смесях ПАВ с водой образуются разные типы самоорганизованных структур – лиотропные фазы. Изучение еще не вполне понятного механизма процессов самоорганизации ПАВ привлекает внимание ученых разных специальностей. Такие исследования представляют теоретический и практический интерес. Возникающие фазы обладают различающимися физико-химическими и структурными свойствами и в ряде случаев успешно используются для транспорта реагентов, лекарственных веществ, они перспективны для синтеза наночастиц [1]. Несмотря на интенсивные исследования, данные о фазовых диаграммах известны лишь для небольшого числа систем ПАВ–вода [1].

К наиболее исследованному типу самоорганизации ПАВ можно отнести мицеллообразование [2]. Мицеллы часто рассматриваются как структурные элементы, при взаимодействии которых возникают частицы новой лиотропной фазы. В то же время обсуждается вопрос о возможности самоорганизации ПАВ с образованием новых фаз не только из взаимодействующих мицелл, но и в результате бесконечной ассоциации молекул ПАВ [1].

Последовательность возникновения фаз подчиняется схеме Фонтеля [3], разработанной на основании обобщения фазового поведения ряда бинарных смесей ПАВ с водой. В соответствии с этой схемой при некоторой концентрации ПАВ возникает ламеллярная жидкокристаллическая фаза (ЖК-фаза), при разбавлении которой водой возникают либо гексагональная ЖК-фаза, либо изотропные кубические фазы. При дальнейшем разбавлении лиотропные

фазы переходят в мицеллярные (прямые мицеллы). При увеличении концентрации ПАВ последовательность появления новых фаз аналогична с той лишь разницей, что образуются так называемые обращенные фазы (гексагональные, кубические и мицеллярные). Способность формировать самоорганизованные частицы новой фазы, а также тип и области ее устойчивости определяются природой ПАВ.

Построение фазовых диаграмм даже для бинарных смесей ПАВ и воды – довольно сложная задача. Если ПАВ хорошо растворимо в воде, но при увеличении концентрации изменяется вязкость, светорассеяние и поглощение света, то это указывает на изменение типа самоорганизованных структур. Фазы идентифицируют методами дифракции света, нейтронов, рентгеновских лучей, используют спектроскопию ЯМР. Надежным экспресс-методом для изучения фазовых переходов в бинарных системах ПАВ–вода может стать метод ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием.

Работа посвящена изучению двухкомпонентных систем Твин-80–вода переменного состава при комнатной температуре методом ИК-спектроскопии с целью разработки в дальнейшем метода исследования фазового состояния систем ПАВ–вода.

Экспериментальная часть

Твин-80 – оксиэтилированный эфир сорбитана и олеиновой кислоты (рис. 1) – представляет собой неионное поверхностно-активное вещество (НПАВ), ККМ которого составляет $1,5 \cdot 10^{-4}$ М [4]. Твин-80 относится к биоразлагаемым и нетоксичным веществам, поэтому широко используется в медицине, фармакологии [5] и пищевой промышленности. Од-

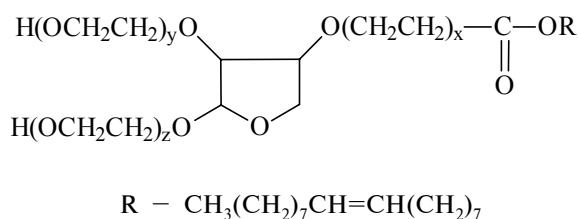


Рис. 1. Оксиэтилированный эфир сорбитана и олеиновой кислоты (Твин-80)

нако фазовое поведение его смесей с водой практически не исследовано.

Бинарные смеси Твин-80 с водой готовили путем смешения навески НПВВ с определенным объемом воды, менее концентрированные системы получали последовательным разбавлением. При 50–60% компоненты медленно смешиваются друг с другом. В этом случае смесь выдерживали при 45–50°C до образования гомогенной вязкой жидкости, а затем охлаждали до комнатной температуры. При этом в равновесном состоянии такие системы представляют собой гели. Смесии Твин-80–вода (вода – тридистиллят) готовили с концентрационным интервалом 5 вес.% и до измерений ИК-спектров хранили при комнатной температуре в течение недели для достижения равновесия.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “IR-200” (фирма “Thermo Nicolet”) методом спектроскопии внутреннего отражения (НПВО). Элемент НПВО – ZnSe, угол падения света 45°, число отражений 10. Спектры регистрировали в области 4000–600 см⁻¹. Для разложения контуров полос использовали стандартный пакет программ «Origin 6.0». Реологические свойства бинарных смесей изучали с использованием реометра “Haake”.

Результаты и их обсуждение

При возрастании концентрации Твин-80 в воде наблюдаются изменения в ряде областей спектра: в области валентных колебаний ОН-групп воды (3600–3000 см⁻¹), валентных колебаний С–Н (2920, 2850 см⁻¹), колебаний и С–О–С-связей оксиэтиленовых групп (1149–1040 см⁻¹). На рис. 2 показаны ИК-спектры для серии смесей Твин-80–вода.

Проанализируем изменения в спектрах отдельно в каждой из указанных областей и попытаемся найти корреляцию с изменением фазового состояния системы. Методы колебательной спектроскопии давно и эффективно используют для изучения структуры воды [6–10]. Вопросы колебательной спектроскопии воды в связи с ее структурными особенностями (а также многочисленными моделями) могли бы послужить темой специального обзора. Вкратце заметим следующее. Изолированная молекула воды обла-

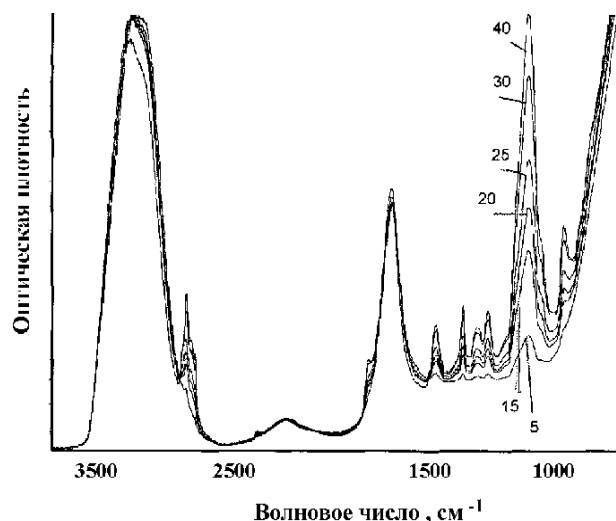


Рис. 2. ИК-спектры смесей Твин-80–вода при разных концентрациях Твин-80

дает тремя колебательными частотами, которые соответствуют симметричным (i_1) и асимметричным (i_3) валентным колебаниям связей О–Н и деформационным колебаниям Н–О–Н (i_2) [9]. Общепринятой можно считать точку зрения о том, что в колебательном спектре воды в области валентных колебаний присутствуют три основные полосы: ~3600, ~3450 и ~3250 см⁻¹. Разрабатываются различные модели состояний воды, отвечающие каждой из указанных полос поглощения. Независимо от деталей этих моделей метод ИК-спектроскопии перспективен для изучения взаимодействия воды с компонентами растворов, поверхностями твердых тел, а также для бинарных систем ПАВ–вода. Для интерпретации полученных нами результатов необходимо было выбрать модель отнесения полос из ряда предложенных и развитых в последние годы [8, 9, 11–13].

Отнесение колебаний с наибольшей частотой (~3600 см⁻¹) не вызывает разночтений и большинство авторов сходятся во мнении, что они обусловлены колебаниями свободных молекул воды [6–13]. Разногласия относительно низкочастотной полосы поглощения (~3250 см⁻¹) также незначительны. Согласно [9], она соответствует колебаниям молекул воды, у которых два протона участвуют в образовании водородной связи. В работе [8] полоса при ~3250 см⁻¹ в спектрах комбинационного рассеяния отнесена к четырежды координированным молекулам льдоподобного каркаса.

Согласно [11], полоса ~3250 см⁻¹ обусловлена коллективными колебаниями молекул воды, связанных в агрегаты. В этом случае кластеры сильно связанных водородными связями молекул воды характеризуются упорядоченной тетраэдрической

структурой. Разрушение этих структур приводит к появлению полос поглощения при более высоких частотах.

Наибольшие разночтения связаны с отношением полосы при $\sim 3450 \text{ см}^{-1}$. Согласно [9], ее появление обусловлено присутствием молекул воды, у которых один протон участвует в образовании водородных связей. По данным [12, 13], адсорбированная на поверхности твердых тел вода дает определенный вклад в эту полосу. Вероятно, эти представления не противоречат друг другу и их можно интерпретировать как вклад молекул воды, адсорбированных на поверхности за счет одной водородной связи. В дальнейшем будем придерживаться указанных отнесений.

К настоящему времени уже известны попытки использования полосы поглощения $3600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ для анализа взаимодействий ПАВ с водой. Контур этой полосы заметно изменяется при взаимодействии дифильных молекул (ПАВ) и молекул воды [14]. Она часто используется для анализа состояния обратных мицелл [15–19]. Авторы [19] нашли корреляцию между интенсивностью полосы поглощения и размером водного ядра мицеллы АОТ. На основании известных фазовых диаграмм бинарных смесей оксиэтилированного додецилового спирта ($C_{12}E_n$, где E – оксиэтильная группа, n – число окисэтильных групп, равное 5 или 6) исследованы изменения вкладов различных типов состояний ОН-групп при варьировании концентрации [20] или температуры [11] методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что структура воды при увеличении концентрации $C_{12}E_5$ и $C_{12}E_6$ менялась в соответствии с фазовыми диаграммами, причем в области мицеллярных растворов структурных изменений не наблюдалось.

Исходя из выбранного отнесения мы разлагали сложные контуры полосы валентных колебаний ОН на три гауссовы составляющие и следили за изменением их интегральной интенсивности в зависимости от соотношения Твин-80–вода. На рис. 3 (кривая 1) показана зависимость относительной интегральной интенсивности полосы $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$ от весовой концентрации Твин-80. Видно, что с увеличением концентрации НПАВ доля молекул воды, связанных водородными связями, ступенчато уменьшается. Такой характер зависимости позволяет предположить, что в области концентраций 20–30% устойчива новая фаза, при концентрациях 40–50% устойчива другая, по-видимому, обращенная фаза. Точка инверсии фаз находится в области 35%. Это наблюдение согласуется с результатами измерений реологи-

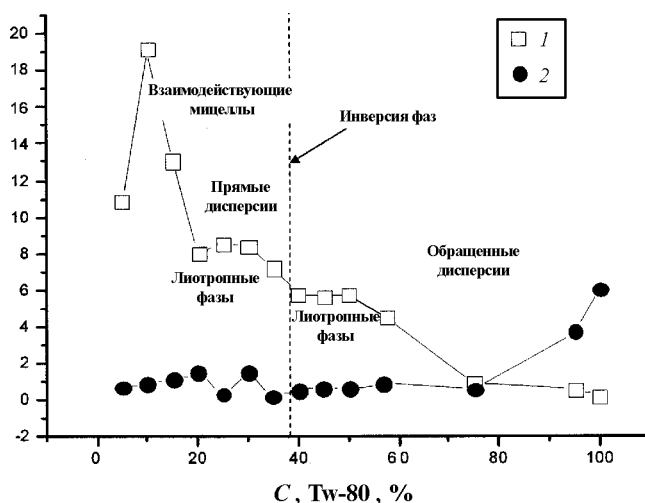


Рис. 3. Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$ от весовой концентрации Твин-80 (1), баланс между связанной с мицеллой и свободной (2)

ческих свойств. Показано, что в области концентраций от 5 до 15% системы являются ньютоновскими жидкостями. При более высоких концентрациях системы ведут себя как аномальные жидкости и обнаруживают ползучесть и бингамовские пределы текучести.

Ньютоновские (мицеллярные) системы Твин-80–вода (содержание Твин-80 от 5 до 15%) описываются моделью взаимодействующих сфер с константой взаимодействия, равной 100. Усиление межмицеллярного взаимодействия считается необходимым условием последующего фазового перехода [1].

Полученные данные можно обобщить следующим образом: межмицеллярные взаимодействия (область ньютоновских жидкостей отвечает концентрациям НПАВ, превышающим ККМ в 10–100 раз) сопровождаются значительным уменьшением доли молекул воды, связанных с оксиэтильными группами водородными связями, при этом практически сохраняется баланс между связанной с мицеллой и свободной водой (рис. 3, кривая 2). В области существования новой фазы вода, высвобождающаяся вследствие разрушения сетки водородных связей, образованной молекулами воды вокруг оксиэтильных групп, связывается с поверхностью элементов структуры новой фазы. Обращает внимание, что в концентрированных системах (концентрация Твин-80 $> 75\%$) доля молекул воды, связанных водородными связями, падает практически до нуля, и в системе остается преимущественно вода, адсорбированная на оксиэтильных группах, образующих полярное ядро обращенной мицеллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.* Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2nd ed. Wiley, 2004.
2. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
3. *Fontell K.*//Colloid Polym. Sci.1990. **268**. P. 264.
4. *Потешнова М.В., Задьмова Н.М., Руделев Д.С.*// Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2004. **45**. С. 64.
5. *van Zuylen L., Verweij J., Sparreboom A.*//Investigated New Drugs. 2001. **19**. P. 125.
6. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973.
7. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.,1998.
8. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М., 1973.
9. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова. М., 2003.
10. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л., 1975.
11. *Marinov V.S., Matsuura H.*// J. Molecular Structure. 2002. **610**. P. 105.
12. *Wang S.-L., Johnston C. T., Bish D.L., White J.L., Hem S.L.* //J.Colloid Interface Sci. 2003. **260**. P. 26.
13. *Wu P., Siesler H.W.* // Chem. Phys. Let. 2003. **374**. P. 74.
14. *Dluhy R.A., Stephens S.M., Widayati S.*// Spectrochimica Acta. Part A. 1995. **51**. P. 1413
15. *Jain T.K., Varshney M., Maitra. A.* // J.Phys.Chem. 1989. **93**. P. 7409.
16. *Temsamani M.B., Maeck M., Hassam El, Hurwitz H.D.*// J.Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 3335.
17. *Motan P.D., Bowmaker G.A., Cooney R.P., Bartlett J.R., Woolfrey J.L.*// Langmuir. 1995. **11**. P. 738.
18. *Ikushima Y.,Saito N., Arai M.*// J. Colloid Interface Sci. 1997. **186**. P. 254.
19. *Zhang J., Han B., Liu D.,Chen J.*//Phys. Chem.Chem. Phys. 2004. **4**. P. 2391.
20. *Marinov V.S., Nikolov Zh.S., Matsuura H.*// J. Phys.Chem.B. 2001. **105**. P. 9953.

Поступила в редакцию 20.06.05

PHASE STATE DETERMINATION OF TWEEN-80–WATER BINARY MIXTURES BY IR SPECTROSCOPY

A.A. Yelenskii, B.N. Tarasevich, G.P. Yampol'skaya

(Division of Colloid Chemistry)

IR-spectra (in 4000–600 cm^{-1} region) of binary mixtures of nonionic surfactant Tween-80 with water are measured under room temperature and on wide variation of composition. The goal of this work is to determine the possibility of application of this technique for estimation the mixture phase state. Changes in region of O–H stretching vibrations, C–H and C–O–C bonds are discovered. Analysis of changes in adsorption band of O–H stretching vibrations (3600–3000 cm^{-1}) allows to establish the stepwise decrease in the water molecule level, which participate in hydrogen bonds. This allows us to suppose the formation of new lyotropic phases, which are stable in concentration range 20–30% (direct) and 40–50% (inverted), with the inversion point near 35% of Tween-80 content. This conclusion is in an agreement with rheological data.