

*И.Е. Стась, Б.П. Шипунов, Л.Ю. Репейкова, О.П. Михайлова*

**Влияние электромагнитного поля радиочастотного диапазона на солюбилизацию красителя судан III мицеллами додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в водных растворах**

*I.E. Stas, B.P. Shipunov, L.Yu. Repeykova, O.P. Mikhaylova*

**The Influence of the Electromagnetic Field in the Radio-frequency Band on Pigment Sudan III Solubilization by Micelles of Sodium Dodecylsulfate and Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solutions**

Установлены снижение ККМ и возрастание солюбилизирующей способности красителя судан III мицеллами додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля. Наблюдаемые явления предположительно связаны со структурной реорганизацией растворителя, что способствует «выталкиванию» углеводородных радикалов ПАВ из водной среды и ассоциации их в мицеллярные агрегаты.

**Ключевые слова:** солюбилизация, мицеллообразование, облучение, электромагнитное поле, поверхностно-активные вещества, додецилсульфат натрия (ДСН), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), светопропускание.

Многие ПАВ наряду со способностью адсорбироваться на межфазной поверхности обладают способностью к самоорганизации в водных растворах и неполярных растворителях, т.е. при определенных условиях в растворе самопроизвольно образуется ансамбль наноразмерных агрегатов из десятков и сотен индивидуальных молекул или ионов ПАВ [1–3]. По мере увеличения концентрации ПАВ в растворе усиливается взаимодействие между их молекулами (ионами), возрастает доля агрегированного вещества. Поначалу преобладают мелкие, все увеличивающиеся в числе агрегаты (ассоциаты), но по достижении некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), происходит переход к значительно более крупным и компактным агрегатам – мицеллам, которые оказываются термодинамически более устойчивыми [4–6]. Разнообразные свойства мицеллярных систем находят широкое применение на практике, в частности солюбилизация – способность мицелл аккумулировать внутри себя значительное

It is determined that CCM decreases and solubilization ability of pigment sudan III by micelles of sodium dodecyl sulfate and cetylpyridinium chloride increases as a result of the impact of high-frequency electromagnetic fields. The observed phenomena presumably associated with structural reorganization of the solvent, which promotes the «expulsion» of surfactants hydrocarbon radicals from the aqueous fluid and their association into the micellar aggregates.

**Key words:** solubilization, micelle formation, irradiation, electromagnetic field, surfactants, dodecyl sodium sulfate, cetylpyridinium chloride, light transmission.

количество веществ, нерастворимых в жидкой дисперсионной среде [1; 2]. Поэтому солюбилизацию называют коллоидным растворением. Распределение солюбилизированного вещества между мицеллами и молекулярным раствором определяется работой выхода молекул углеводорода из воды в ядро мицеллы. Движущей силой солюбилизации, как и в мицеллообразовании, является гидрофобное взаимодействие. Солюбилизация в современных химических технологиях заменяет органические растворители, участвует в механизме мицеллярного катализа, эмульсионной полимеризации, разделения веществ в аналитических целях и извлечения нефти из обедненных пластов, необходима для биологических мембранных процессов, в текстильной промышленности (солюбилизация красителей) [7, с. 39–42].

На величину ККМ в растворах ПАВ, выше которой наблюдаются процессы солюбилизации, влияют следующие факторы: природа самого ПАВ, температура, концентрация электролита, а также внешние полевые воздействия [2; 7–10].

Проведенные нами исследования растворов ПАВ показали, что при наложении на них высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля происходило образование мицелл при концентрациях значительно ниже ККМ [9, с. 272–275]. Эксперименты были осуществлены с двумя типичными поверхностно-активными веществами: додецилсульфатом натрия (ДСН) и цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ). Первое из указанных веществ является анионным, а второе – катионным ПАВ. Турбидиметрическое, кондуктометрическое и тензиометрическое определение ККМ в растворах, подвергшихся воздействию ВЧ поля, показало ее заметное снижение [9, с. 272–275]. Степень изменения свойств мицеллярных растворов и величин ККМ зависела от времени воздействия ВЧ поля и его частоты, а также от природы ПАВ. Максимальное изменение ККМ в растворах ДСН наблюдали при частотах поля 60, 120 и 160 МГц, а в растворах ЦПХ – при 100 и 170 МГц. Полученные результаты позволили предположить, что и солубилизирующая способность облученных растворов будет выше, чем необлученных.

Цель данной работы – изучить действие высокочастотного электромагнитного поля на солубилизацию красителя судан III водными растворами додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида.

Для приготовления растворов ПАВ использовали деионизованную воду, полученную мембранным способом с применением обратного осмоса и ионного обмена ( $R = 500$  кОм). ПАВ очищали по стандартной методике [11, с. 224]. Чистоту ПАВ контролировали по отсутствию минимумов на изотерме поверхностного натяжения, а также по соответствию найденного и справочного значений ККМ [12, с. 376]. Так как мицеллообразование в растворах ДСН наблюдалось при достаточно высоких концентрациях, то для снижения ККМ в исследуемые системы вводили контролируемое количество NaCl ( $C = 0,03$  моль/л). При этом критическая концентрация уменьшалась с 7,4 до 3 ммоль/л ( $T = 293$  К).

**Построение градуировочного графика.** В мерные колбы емкостью 50 мл вносили навески красителя судан III (ТУ 6-09-3234-78) (0,01 г). Добавляли некоторое количество толуола марки «х.ч.». Растворяли навеску, затем доливали толуолом до метки. Методом последовательного разбавления готовили серию из 8 растворов различной концентрации и определяли их оптическую плотность. Рассчитывали концентрацию каждого раствора (в г/мл) и строили график зависимости оптической плотности от концентрации красителя [11, с. 224].

**Методика колориметрического определения солубилизирующей способности ПАВ.** В мерных колбах емкостью 50 мл готовили 7–12 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. Полученные растворы переносили в кони-

ческие колбы, добавляли по 20 мг красителя судан III ( $C_{22}H_{16}N_4O$ ). Колбы закрывали стеклянными пробками, смеси перемешивали интенсивным встряхиванием в течение 3 ч и выдерживали в течение суток до установления равновесия солубилизации. Затем содержимое отфильтровывали через бумажные фильтры для отделения нерастворившегося избытка красителя. С помощью фотоэлектроколориметра измеряли оптическую плотность ( $D$ ) каждого фильтрата ( $\lambda = 540$  нм) последовательно от минимальной концентрации до максимальной, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 5 мм.

По градуировочной кривой  $D = f(c)$  растворов красителя находили мольную солубилизирующую способность  $S_m$  растворов ПАВ по уравнению

$$S_m = \frac{1000 \cdot S}{C}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация ПАВ в исследуемом растворе, моль/л,  $S$  – концентрация красителя в мицеллярной фазе, моль/л,  $S_m$  – отношение числа моль солубилизованного вещества к числу моль ПАВ, находящихся в мицеллярном состоянии.

**Облучение растворов ПАВ.** Высокочастотное электромагнитное поле подавали на ячейку от генератора ГЗ–19А регулируемой частотой в диапазоне 30–200 МГц и выходным напряжением 20–22 В. Частоты для облучения были выбраны из предыдущих исследований: 60, 120 и 160 МГц для растворов ДСН и 100 и 170 МГц – для растворов ЦПХ. Облучение растворов проводили в стеклянной ячейке емкостного типа с аксиально расположенными ВЧ электродами авторской конструкции [13, с. 794–799]. Растворы облучали на протяжении 80 мин, затем отключали генератор, измеряли светопропускание растворов. Через сутки осуществляли повторное облучение в течение 80 мин, после чего раствор снова оставляли на сутки. По истечении этого времени устанавливалось постоянное значение светопропускания (оптической плотности) облученных растворов. Далее рассчитывали величину солубилизирующей способности облученных растворов различной концентрации по уравнению (1) и сравнивали с аналогичными значениями для необлученных растворов.

Ранее нами установлено изменение таких свойств растворов ПАВ после электромагнитного воздействия, как светопропускание, электропроводность, поверхностное натяжение и плотность. Как отмечено выше, эффективность воздействия зависит от времени облучения. В данной работе показано, что максимального устойчивого эффекта можно достичь при двукратном облучении растворов мицеллярных ПАВ полем заданной частоты. В таблице 1 приведены значения светопропускания  $T_{\%}$  необлученных и облученных растворов (1-е и 2-е облучение) ЦПХ различной концентрации, свидетельствующие о более

значительном изменении свойств растворов после повторного облучения. Время экспозиции 80 мин

выбрано на основании изучения кинетики изменения свойств растворов.

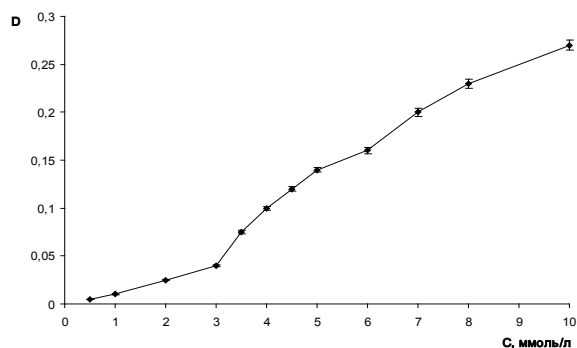
Таблица 1  
Изменение светопропускания растворов ЦПХ в результате облучения ВЧ полем ( $T = 293\text{ K}$ )

С, ммоль/л	$T_{\% \text{необл.}}$	$T_{\%}$ (100 МГц)		$T_{\%}$ (170 МГц)	
		1-е облучение	2-е облучение	1-е облучение	2-е облучение
0,5	99±0,1	98±1	94±1	92±1	95±0,1
1	98±0,5	93±0,5	90±1	95±1	92±0,1
2	97±0,5	95±1	90±1	92±0,5	89±1
3	97±0,1	92±0,5	91±1	90±1	88±0,1
4	97±0,2	95±1	93±0,5	94±0,1	91±1
5	96±0,5	94±1	88±1	89±1	85±0,5
6	96±0,5	95±0,1	91±1	90±1	85±0,1

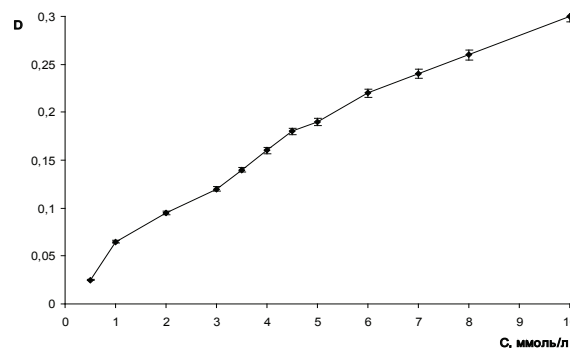
Проведенные ранее исследования позволили нам также установить резкое снижение ККМ растворов ДСН – с 7,4 до 1,4 ммоль/л в результате воздействия электромагнитного поля частотой 120 МГц ( $T = 293\text{ K}$ ). При других частотах ККМ также снижалась, но в меньшей степени. В данной работе установлено снижение ККМ ДСН в разбавленных растворах хлорида натрия. В растворе электролита мицеллообразование отмечали при более низких концентрациях ПАВ, что в пределах ошибки соответствует литературным данным (ККМ = 3,2 ммоль/л). В результате воздействия ВЧ поля мицеллообразование облегчается вследствие усиления гидрофобных взаимодействий, что приводит к снижению ККМ в 2–3 раза. На рисунке 1 представлена зависимость оптической плотности растворов ДСН от концентрации. В случае необлученных растворов (рис. 1а) излом на кривой наблюдается при концентрации ПАВ, равной 3 ммоль/л. На кривой (рис. 1б), которая получена по результатам определения опти-

ческой плотности облученных растворов (частота 120 МГц), излом фиксировали при  $C_{\text{ДСН}} = 1\text{ ммоль/л}$ . В таблице 2 приведены значения ККМ не облученного и облученных полем различной частоты растворов ДСН по результатам турбидиметрического метода без красителя и в присутствии судана III.

Цетилпиридиний хлорид растворим значительно хуже ДСН, поэтому его ККМ имела более низкое значение – 0,98–1,2 ммоль/л и зависела от метода измерения. Полученная в нашем эксперименте величина оказалась более высокой – 2 ммоль/л (рис. 2а), что, очевидно, обусловлено отличием в чувствительности разных методов определения ККМ, а также выбранным шагом изменения концентрации ПАВ. Однако, как следует из рисунка 2б, в результате электромагнитного воздействия на растворы ЦПХ, как и в случае с растворами ДСН, наблюдали снижение ККМ в 2 раза. Смещение ККМ в результате электромагнитного воздействия частотой 100 и 170 МГц выражено в равной степени.



а



б

Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов ДСН от концентрации ( $C_{\text{NaCl}} = 0,03\text{ моль/л}$ ;  $T = 293\text{ K}$ ): а –  $f = 0\text{ МГц}$ ; б –  $f = 120\text{ МГц}$

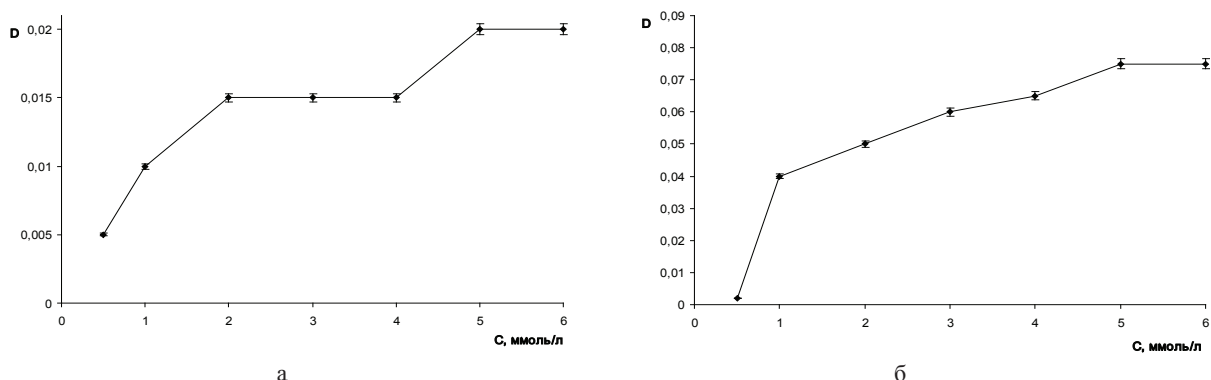


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ЦПХ от концентрации (Т = 293 К): а – f = 0 МГц; б – f = 170 МГц

Таблица 2  
Значения ККМ не облученного и облученных полей различной частоты растворов ДСН (n = 3; P = 0,95;  $\epsilon_a = \pm 0,1$ )

f, МГц		0	60	120	160
ККМ, ммоль/л	Турбидиметрия (в отсутствие красителя)	3,0	1,0	1,0	1,0
	Турбидиметрия (в присутствии красителя)	3,0	1,4	1,0	1,2

Таблица 3  
Значения мольной солюбилизации мицеллами ДСН красителя судана III при различных частотах ВЧЭМ поля (n = 3, P = 0,95,  $\epsilon_a = \pm 0,1$ )

C, ммоль/л	S <sub>необл</sub>	S <sub>60 МГц</sub>	S <sub>120 МГц</sub>	S <sub>160 МГц</sub>
1	-	0,50	1,1	0,60
2	-	0,60	1,3	0,60
3	0,58	0,96	1,6	1,0
4	0,84	1,1	1,7	1,4
5	0,87	1,1	1,7	1,4
6	0,90	1,2	1,8	1,6
7	0,92	1,3	1,8	1,8
8	1,1	1,4	2,0	1,8
10	1,4	1,6	2,2	2,1

Таблица 4  
Значения мольной солюбилизации мицеллами ЦПХ красителя судана III при различных частотах ВЧ поля (n = 3, P = 0,95,  $\epsilon_a = \pm 0,1$ )

C, моль/л	S <sub>необл</sub>	S <sub>100 МГц</sub>	S <sub>170 МГц</sub>
1	-	1,1	0,80
2	0,63	1,2	0,88
3	0,70	1,3	1,3
4	0,79	1,6	1,4
5	0,90	1,8	1,5
6	1,0	2,1	2,0

Снижение ККМ в результате электромагнитного воздействия в исследованных растворах ПАВ должно было привести к тому, что солюбилизация красителя может наблюдаться в более разбавленных растворах, что и было установлено в ходе проведенных экспериментов. Кроме того, было отмечено заметное повышение солюбилизующей способности облученных растворов ПАВ по сравнению с необлученными (табл. 3 и 4). В среднем количество солюбилизированного красителя в облученных растворах возрастало в 2 раза.

Наблюдаемые явления – это, очевидно, следствие структурной реорганизации растворителя, а именно: увеличения доли воды, связанной в кластеры в результате электромагнитного воздействия. Упрочнение водородных связей между молекулами растворителя приводит к ослаблению их взаимодействия с молекулами (ионами) растворенных веществ, что, в свою очередь, способствует «выталкиванию» углеводородных радикалов ПАВ из водной среды и ассоциации их в мицеллярные агрегаты. На влияние электромагнитного поля именно на гидратационные характеристики ПАВ указывает тот факт, что частоты поля, соответствующие максимальному эффекту, зависят от природы ПАВ и его концентрации. Процесс мицеллообразования в облученных растворах начинается при более низких концентрациях, а число образовавшихся мицелл (либо их размер) возрастает, что и приводит к увеличению доли коллоидно-растворенного красителя.

Поскольку солюбилизация красителей является одним из решающих факторов перевода дисперсных красителей в коллоидно-растворимое состояние, обеспечивающее более равномерное окрашивание, то проведенные исследования могут быть использованы при разработке новых технологий крашения волокон и тканей в текстильной промышленности.

### Библиографический список

1. Сумм Б.Д. // Основы коллоидной химии. – М., 2006.
2. Русанов А.И. // Мицеллообразование в растворах ПАВ. – СПб., 1992.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. // Коллоидная химия. – СПб., 2003.
4. Абрамзон А.А. // Прикладная химия. – 1992. – Т. 65.
5. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. // Коллоидная химия : учебник для вузов. – М., 2001.
6. Миттел К. // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. – М., 1980.
7. Сафонов В.В. // Текстильная промышленность. – 2002. – №5.
8. Виссарионова О.Н., Ворончихина Л.И. // Успехи современного естествознания. – 2004. – №4.
9. Стась И.Е., Михайлова О.П., Глебова О.В. // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10) : материалы междунар. конф. – Кемерово, 2007.
10. Стась И.Е., Михайлова О.П. // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, №2.
11. Вережников В.Н. // Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. – Воронеж, 1984.
12. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. // Поверхностно-активные вещества : справочник. – Л., 1979.
13. Stas I.E., Ivonina T. S., Shipunov V.P. The stripping voltammetry in high frequency electromagnetic field // Electroanalysis. – 2005. – Vol. 17, №5.