

*И. Е. Стась, Л. Ю. Репейкова, Б. П. Шипунов, О. П. Михайлова***Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на процессы мицеллообразования в растворах ПАВ***I.E. Stas, L.Yu. Repeykova, B.P. Shipunov, O.P. Mikhaylova***The Impact of High-Frequency Electromagnetic Field on the Process of Micelle Formation in the Sas Solution**

Кондуктометрическим методом определены критические концентрации мицеллообразования в облученных растворах мицеллярных ПАВ. Показано, что процессы ассоциации в них протекают при концентрациях значительно ниже ККМ для необлученных растворов.

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

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-43

На протяжении последних десятилетий внимание многих исследователей привлекает возможность направленного регулирования свойств воды, водных растворов и дисперсий путем воздействия на них физическими полями с варьируемыми параметрами. В частности, результатом воздействия магнитных и электромагнитных полей является изменение электропроводности, pH, вязкости, поверхностного натяжения растворов, а также агрегативной устойчивости и других свойств дисперсных систем. По мнению авторов [1–4], эти явления обусловлены реконструкцией нативной структуры воды и изменением термодинамических особенностей ее взаимодействия как с гомогенными, так и с гетерогенными компонентами водных растворов.

Весьма интересным объектом с этой точки зрения являются растворы мицеллярных ПАВ, способные к самопроизвольному переходу из гомогенного раствора в микрогетерогенную систему при изменении концентрации, температуры и других факторов [5]. Поскольку процессы ассоциации молекул или ионов ПАВ обусловлены соотношением их сил взаимодействия с молекулами воды и молекул воды между собой [6], то усиление взаимодействия между молекулами воды должно приводить к ослаблению взаимодействия углеводородных радикалов с диполями воды и облегчению процесса образования мицелл.

Проведенные ранее исследования показали, что низкоинтенсивное электромагнитное поле ра-

The critical micelle concentration was determined by conductometric method in the irradiated micellar SAS solutions. It is shown that the association processes in them occur at concentrations well below than the CMC for non-irradiated solutions.

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

диочастотного диапазона (30–200 МГц) изменяет свойства воды, водных растворов и золь, что интерпретировано нами, согласно литературным данным, как изменение структуры воды и гидратационных характеристик ионов [7–9].

Цель данной работы — установление влияния высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на физико-химические свойства растворов мицеллярных ПАВ и на процессы ассоциации в них при концентрациях значительно ниже ККМ.

В качестве ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия (ДСН) и цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), являющиеся типичными анионным и катионным поверхностно-активными веществами, мицеллообразование которых в водных растворах хорошо изучено. Согласно литературным данным, ККМ указанных ПАВ равны ( $T=298\text{ K}$ ) 8,0 и 0,98 ммоль/л соответственно [10].

Растворы ДСН (ГСО № 7348–96) и ЦПХ (ТУ 6–09–15–121–74) готовили с использованием би-дистиллированной воды. Очистку ПАВ проводили по методике [6].

Высокочастотное электромагнитное поле подавали на ячейку от генератора ГЗ — 19А с варьируемой в диапазоне 30–200 МГц частотой и выходной мощностью 1 Вт. Облучение растворов проводили в ячейке емкостного типа.

Электропроводность растворов измеряли с помощью кондуктометра ОК — 102/1; светопропуска-

ние — с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП ( $\lambda = 590$  нм) относительно бидистиллированной воды. ККМ определяли нефелометрическим и кондуктометрическим методами по излому кривых в координатах  $T$  —  $C$  и  $\lambda$  —  $\sqrt{C}$ .

Для проведения эксперимента выбраны концентрации ПАВ значительно ниже ККМ ( $C_{\text{ДСН}}=1$  ммоль/л,  $C_{\text{ЦПХ}}=0,1$  ммоль/л), т.е. облучению подвергались истинные растворы ПАВ. При более низких концентрациях растворов эффективность воздействия поля значительно снижалась — светопропускание  $T$  практически не изменялось. Так, при  $C_{\text{ДСН}}=0,5$  ммоль/л и  $C_{\text{ЦПХ}}=0,05$  ммоль/л величина  $\Delta T$  не превышала 2–4% в зависимости от частоты. При  $C_{\text{ДСН}}=8$  ммоль/л, а  $C_{\text{ЦПХ}}=1$  ммоль/л, соответствующих ККМ указанных ПАВ, эффект от воздействия поля также заметно снижался ( $\Delta T = 7$ –10%). Наибольшее его влияние проявлялось при концентрациях, составляющих 0,1 ... 0,6 ККМ.

Путем регистрации светопропускания и электропроводности исследуемых растворов от времени облучения было установлено постепенное изменение измеряемой величины на протяжении 60–90 мин (табл. 1, 2).

Из данных, представленных на рисунках 1 и 2 (кривая 1), следует, что степень изменения светопропускания растворов ПАВ зависела от частоты налагаемого поля. Максимальное снижение  $T$ , % происходило при определенных частотах, зависевших от природы ПАВ. Для ДСН это частоты 60, 120 и 160 МГц, а для ЦПХ — 100 и 170 МГц. Воздействие поля частотой 60 МГц снизило пропускание раствора ДСН до 85%, частотой 120 МГц — до 52%, а частотой 160 МГц — до 67% ( $T_0=98\%$ ).

Для растворов ЦПХ максимальное снижение  $T$  составило 13% при  $f=100$  МГц.

Таблица 1

Изменение светопропускания растворов ДСН ( $C=1$  ммоль/л) и ЦПХ ( $C=0,1$  ммоль/л) в зависимости от времени воздействия ВЧ-поля

t, мин	f, МГц				
	60	120	160	100	170
	T, % ДСН			T, % ЦПХ	
0	98	98	98	99	99
30	94	82	82	91	96
60	90	70	70	90	94
90	85	52	68	86	90
120	85	52	67	85	88

Таблица 2

Изменение молярной электропроводности растворов ДСН ( $C=1$  ммоль/л) и ЦПХ ( $C=0,1$  ммоль/л) в зависимости от времени воздействия ВЧ-поля

t, мин	f, МГц				
	60	120	160	100	170
	$\lambda \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль ДСН			$\lambda \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль ЦПХ	
0	74	74	74	51	51
30	78	80	78	53	52
60	83	86	84	55	55
90	84	89	86	58	57
120	85	89	87	59	57

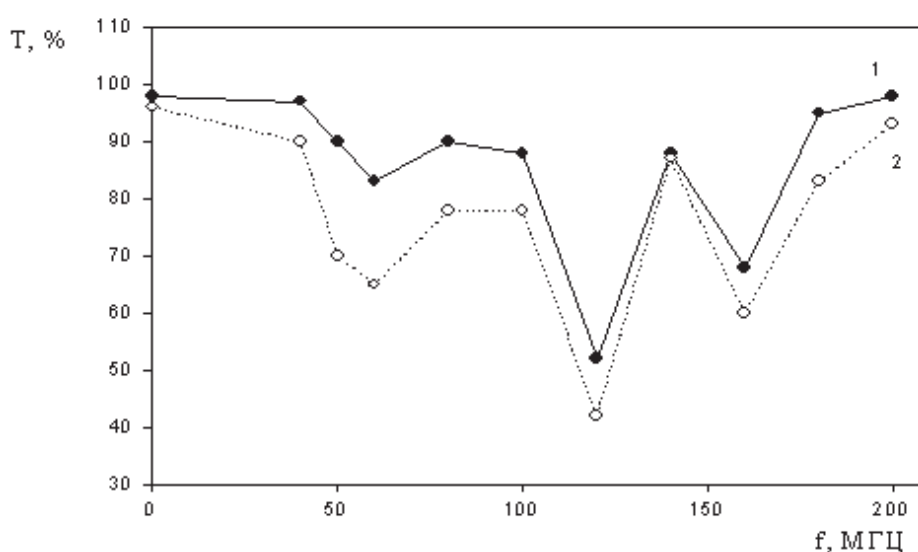
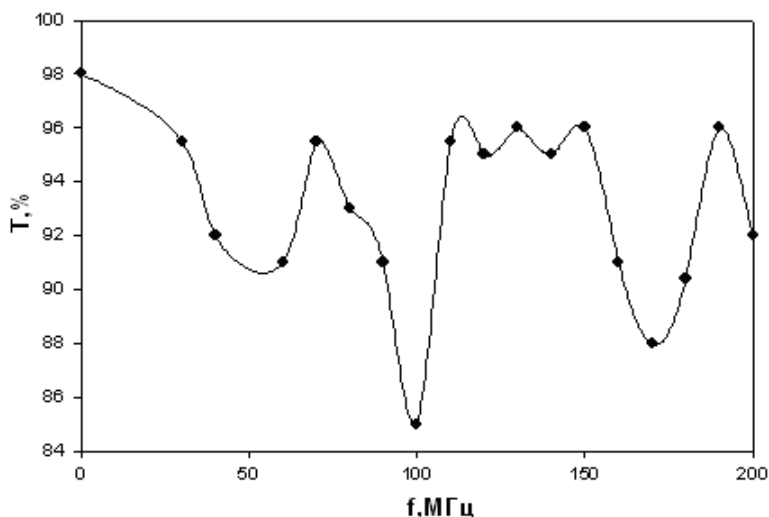


Рис. 1. Зависимость светопропускания растворов ДСН от частоты ВЧ-поля ( $C=1$  ммоль/л,  $T=293$  К)  
1 — сразу после ВЧ-воздействия, 2 — через неделю после воздействия

Рис. 2. Зависимость светопропускания раствора ЦПХ от частоты ВЧ-поля ( $C=0,1$  ммоль/л,  $T=293$  К)

В литературе отмечается [1], что после прекращения любого воздействия на воду, водные растворы или дисперсии наблюдается релаксация их свойств к исходному значению. Время релаксации может составлять от нескольких минут до нескольких часов и даже нескольких суток. Нами отмечено [7], что при воздействии ВЧ-поля на дистиллированную воду ее электропроводность не только не возвращалась к исходному значению, но продолжала возрастать и после прекращения воздействия. Аналогичные явления обнаружены при электромагнитном воздействии на растворы ДСН. После прекращения воздействия изменения свойств растворов медленно продолжались, о чем свидетельствуют результаты измерений, представленные на рисунке 1 (кривая 2) и в таблице 3. Измерения светопропускания  $T_i$  (где  $i$  — число суток после облучения) проводили сразу и через каждые сутки после прекращения облучения. В течение недели происходило постепенное снижение светопропускания системы ДСН —  $H_2O$ . В растворах, не подвергавшихся ВЧ-воздействию, с течением времени после их приготовления также происходило некоторое снижение  $T$ , но оно не превышало 1–2% за неделю. Аналогичные явления происходили и с растворами ЦПХ. Поэтому для облучения использовали растворы ПАВ, приготовленные не менее чем за неделю до эксперимента.

Согласно закону Рэлея интенсивность светорассеяния зависит от концентрации и размеров частиц дисперсной фазы. Следовательно, снижение светопропускания растворов ПАВ обусловлено тем, что при ВЧ-воздействии гомогенная система становится гетерогенной — в ней возникают зародыши новой фазы (мицеллы, либо предмицеллярные ассоциаты), являющиеся центрами рассеяния света. Чем выше концентрация образующихся частиц или чем больше их размеры, тем интенсивнее рассеивается свет и тем ниже интенсивность прошедшего света (светопропускание).

Поэтому следующим этапом работы было определение ККМ растворов ПАВ, облученных при различных частотах ВЧ-поля. Величину ККМ определяли по излому на зависимости светопропускания и эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ. Для этого облучали растворы ДСН и ЦПХ различной концентрации полем таких частот, которые соответствовали максимальному изменению их свойств. Для необлученных растворов двумя методами ( $T=293$  К) найдены значения ККМ, равные  $7,8 \pm 0,2$  ммоль/л (ДСН) и  $1,1 \pm 0,1$  ммоль/л (ЦПХ). Для облученных растворов определение ККМ проведено кондуктометрическим методом, так как излом на кривой  $\lambda - \sqrt{C}$  был более выраженным. На рисунке 3 представлена зависимость  $\lambda$  от  $C$  для растворов ДСН, подвергнутых воздействию ВЧ-поля частотой 120 МГц, а в таблице 4 приведены значения ККМ облученных растворов додецилсульфата натрия и цетилпиридин хлорида ( $T=293$  К).

Таблица 3

Изменение светопропускания растворов ДСН ( $C=1$  ммоль/л) в зависимости от времени после прекращения ВЧ-воздействия

$f$ , МГц	$T_p$ , %	$T_1$ , %	$T_2$ , %	$T_3$ , %	$T_4$ , %	$T_5$ , %	$T_{стан}$ , %
0*	99	99	98	98	97	98	98
40	97	97	95	93	90	90	90
50	90	87	85	80	74	70	70
60	83	83	80	75	70	65	65
80	90	88	86	82	80	78	78
100	88	86	82	80	78	78	78
120	52	52	48	46	45	42	42
140	88	88	88	88	87	87	87
160	68	66	64	62	62	60	60
180	95	92	87	83	83	83	83
200	98	97	97	95	93	93	93

\*Изменение светопропускания необлученного раствора после приготовления.

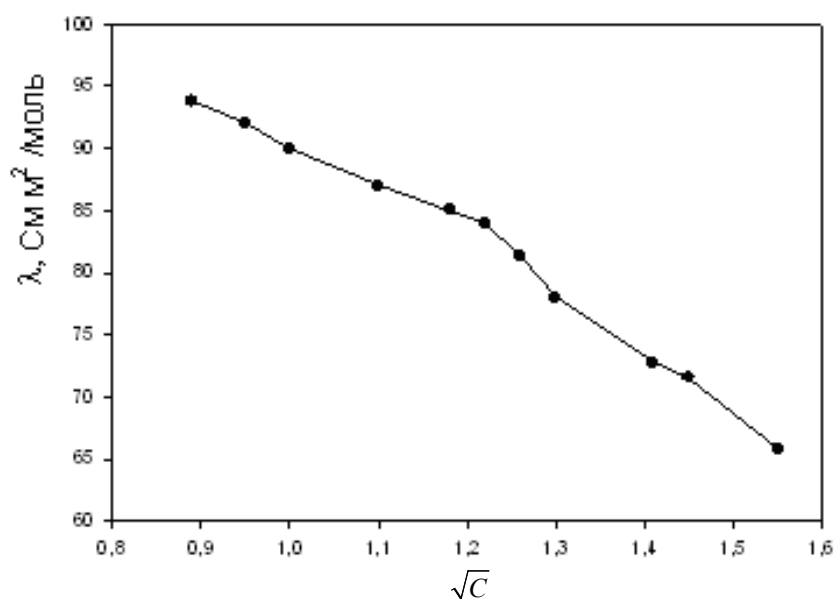


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ДСН, облученных ВЧ-полем частотой 120 МГц, от концентрации ( $T=293 \text{ К}$ )

Таблица 4  
Значения ККМ не облученных и облученных полем различной частоты растворов ДСН и ЦПХ ( $T=293 \text{ К}$ )

$f, \text{ МГц}$						
0	60	120	160	0	100	170
ККМ, ммоль/л (ДСН)				ККМ, ммоль/л (ЦПХ)		
7,8	5,5	1,6	3,2	1,1	0,8	0,9

Как следует из представленных данных, ВЧ-воздействие значительно снижало ККМ ДСН, причем максимальный сдвиг ККМ наблюдается в результате воздействия поля частотой 120 МГц. Для растворов ЦПХ сдвиг ККМ составил 0,2–0,3 ммоль/л.

Таким образом, проведенные исследования показали, что под воздействием низкоинтенсивного электромагнитного поля в растворах мицеллярных ПАВ происходят процессы самоорганизации системы при значительно более низких концентрациях, чем в его отсутствие. Снижение светопропускания растворов ПАВ в результате ВЧ-воздействия, обнаруженное при концентрациях более низких, чем найденные значения ККМ, возможно, связано с образованием предмицеллярных агрегатов, которое не фиксируется кондуктометрическим методом.

По нашему мнению, для объяснения наблюдаемых эффектов можно привлечь следующие представления. Основываясь на выделении двух подходов к процессу мицеллообразования, которые сформулировал А. И. Русанов [5], рассмотрим агрегацию молекул ПАВ как вероятностный процесс. Поскольку химический потенциал молекул ПАВ в мицелле меньше, чем в растворе, т.е.  $\mu_{\text{миц}} < \mu_{\text{раств}}$ , то любая агрегация должна идти самопроизвольно при конечной концентрации молекул

(ионов) ПАВ. Основным механизмом дезагрегирования является тепловое движение при незначительном преобладании энергии образования мицеллы над энергией водородной связи. Математическое ожидание нахождения молекул ПАВ на расстоянии, при котором их взаимодействие сопоставимо с энергией теплового движения, зависит как от концентрации, так и температуры. На графике температурной зависимости величины ККМ [11] совершенно отчетливо отмечается минимум, который является компромиссом между изменением вязкости (которая определяет частоту столкновения молекул ПАВ) с температурой и энергией теплового движения —  $kT$ . Следовательно, вероятность образования агрегата является произведением термодинамической компоненты, которая представляется как изменение энергии Гиббса при агрегации, и статистической функции, определяющей математическое ожидание проявления пространственной упорядоченности молекул ПАВ и их последующую агрегацию. Основываясь на модели, которая рассматривает мицеллообразование как фазовый переход [5], возникновение мезофазы начинается с появления гетерофазной флуктуации, которой соответствует наличие внутреннего взаимодействия между молекулами (ионами) ПАВ в отличие от их взаимодействия с молекулами растворителя. Вероятность появления такой флуктуации  $P$  можно представить в виде

$$P = A \times \exp(-\Delta G/kT), \quad (1)$$

где  $\Delta G = (\mu_{\text{агр}} - \mu_{\text{раств}}) \times n_i + \alpha \times \sigma \times (n_i)^{2/3}$  (2) —  $n_i$  — число молекул ПАВ в флуктуации;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на ее границе с раствором;  $\alpha$  — числовой множитель, характеризующий степень пространственной организации гетерофазной флуктуации;  $A$  — параметр,

характеризующий математическое ожидание нахождения вблизи друг друга более одной молекулы ПАВ.

При наложении на раствор электромагнитного поля с концентрацией ПАВ, не приводящей к самопроизвольному мицеллообразованию, под его действием формируется ориентационная упорядоченность как молекул ПАВ, так и ассоциатов и кластеров воды [4]. Очевидно, что организация растворителя способствует повышению энергии внутреннего взаимодействия его молекул и уменьшению их взаимодействия с молекулами ПАВ. С другой стороны, та же ориентационная организация достаточно больших молекул растворенного вещества создает предпосылки для наиболее выгодной взаимной ориентации молекул ПАВ еще до их столкновения.

Ориентационные силы, действующие на эти молекулы во внешнем электрическом поле, создают энергетический пространственный дисбаланс, который можно представить как энергию ориентационного взаимодействия:

$$E_{\text{оп}} = -\mu \times \varepsilon \times \cos \theta, \quad (3)$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы;  $\varepsilon$  — напряженность электрической составляющей внешнего электромагнитного поля;  $\theta$  — угол между вектором поля и дипольным моментом.

Очевидно, что ориентационное взаимодействие будет уменьшать число степеней свободы теплового движения молекул ПАВ, что эквивалентно представлению об их охлаждении. Подобные модели действия внешних полей имеются в литературе [2].

Дополнительным фактором, провоцирующим взаимодействие молекул ПАВ между собой, является организованное дисперсионное взаимодействие. Связано это со следующим свойством налагаемого

поля. Особенностью воздействия внешнего поля на молекулы, находящиеся в растворе, является его когерентность. Когерентные осцилляции наведенных диполей ориентированных молекул приводят к существенному повышению энергии такого (дисперсионного) взаимодействия, к увеличению устойчивости агрегатов — флуктуаций и, как следствие, к уменьшению химического потенциала молекулы в агрегате, по сравнению с дезагрегированной. Образовавшийся агрегат, благодаря увеличению локального объема когерентной осцилляции, становится зародышем, более эффективно притягивающим следующие молекулы, которые также находятся в состоянии ориентационной организации. Следовательно, математическое ожидание образования флуктуации будет увеличиваться, вероятность расти и способствовать снижению ККМ. Учитывая термодинамическую составляющую вероятности образования гетерофазной флуктуации, проведем анализ зависимости размеров флуктуации от разности химических потенциалов.

Дифференцируя выражение (2), получим:

$$d \Delta G / d n_i = (\mu_{\text{агр}} - \mu_{\text{раст}}) + 2/3 \times \alpha \times \sigma \times (n_i)^{-1/3}. \quad (4)$$

Переход флуктуации из метастабильного состояния в стабильное и образование мицеллы соответствует преодолению энергетического барьера. Приравняв выражение (4) к нулю, находим критический размер флуктуации и его зависимость от разности химических потенциалов:

$$n_i = (8 \times \alpha^3 \times \sigma^3) / 27 (\mu_{\text{раст}} - \mu_{\text{агр}})^3. \quad (5)$$

Таким образом, увеличение разности химических потенциалов свидетельствует об устойчивости мицелл с меньшим числом частиц и, следовательно, — в растворах с меньшей их концентрацией.

## Библиографический список

1. Мокроусов Г. М., Горленко Н. П. Физико-химические процессы в магнитном поле. — Томск, 1988.
2. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — М., 1982.
3. Chaplin M. F. A proposal for the structuring of water // *Biophys. Chem.* — 2000. — V. 83.
4. Стехин А. А., Яковлева Г. В. Структурированная вода: нелинейные эффекты. — М., 2008.
5. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. — СПб., 1992.
6. Вережников В. Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. — Воронеж, 1984.
7. Стась И. Е., Михайлова О. П., Бессонова А. П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды // *Вестник ТГУ: Бюллетень оперативной научной информации № 62 «Влияние физических полей на физико-химические свойства веществ»*. — Томск, 2006.
8. Стась И. Е., Бессонова О. П. Влияние электромагнитного поля радиочастотного диапазона на физико-химические свойства золь гидроксидов железа // *Физико-химические процессы в неорганических материалах*: сб. докл. X междунар. конф. 10–12 октября 2007 г. — Кемерово, 2007. — Т. 1.
9. Стась И. Е., Бессонова О. П. Влияние ВЧ-поля на электропроводность растворов сильных электролитов // *Химия, хим. технология и биотехнология*: матер. междунар. науч. конф. — Томск, 2006. — Т. 2.
10. Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. М. ПАВ-справочник. — Л., 1979.
11. Шабловский Я. О. Термодинамические закономерности мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ // *Журнал физической химии*. — 2008. — Т. 82, № 2.