

Б. Т. ЕЛЕУСИНОВ<sup>1</sup>, Л. А. БУЛАВИН<sup>2</sup>, Б. Ж. АБДИКАРИМОВ<sup>1</sup>

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ И ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Исследованы релаксационные свойства индивидуального неионогенного ПАВ трилон TX-100 и его водных растворов методом акустической спектроскопии. Амплитудный коэффициент поглощения ультразвука измеряли импульсным методом в интервале частот от 3 до 2500 МГц, скорость распространения ультразвука измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 5 МГц в интервале температур 278-343 К. Установлено, что зависимость  $b \cdot f^2$  от частоты для индивидуальных НПАВ и водных растворов следует уравнению, учитывающему два времени релаксации.

Несмотря на многочисленные экспериментальные работы по мицеллярным растворам и теоретические исследования, природа процесса мицеллообразования до сих пор остается предметом дискуссии. Более того, своеобразие процесса ассоциации амфи菲尔ных молекул создает определенные трудности для описания их как с позиций химического равновесия, так и с точки зрения фазового подхода. Поскольку необходимо учитывать сильную разбавленность раствора; узость концентрационной области; конечное число частиц в образовавшейся термодинамической стабильной мицеле; микрогетерогенность нового состояния, а следовательно, и огромную поверхность раздела, ее природу; резкое изменение ряда свойств; полидисперсность мицелл и т.д. [1-3]. Для получения информации о физических свойствах в таких системах требуются прецизионные экспериментальные данные, полученные с использованием современных методов физического и физико-химического анализа, которые могут внести существенный вклад в установление природы мицеллообразования [4].

Нами были исследованы релаксационные свойства индивидуального неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) (оксиэтилированный 1.1.3.3-тетрабутилфенол со степенью оксиэтилирования 9.5, общей формулы  $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{9.5}OH$ , известный как трилон TX-100) и его водных растворов следующих концентраций (моль/литр):  $16.9 \cdot 10^{-5}$ ,  $24 \cdot 10^{-5}$ ,  $89 \cdot 10^{-5}$ ,  $20.2 \cdot 10^{-4}$ ,  $24 \cdot 10^{-4}$ ,  $6.7 \cdot 10^{-3}$  и  $1.19 \cdot 10^{-2}$ . Критическая концентрация мицеллообразования ККМ =  $24 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Амплитудный коэффициент поглощения звука ( $\alpha$ ) измеряли импульсным методом переменного расстояния в диапазоне частот от 3 до 2500 МГц с погрешностью 2 - 5 %, скорость распространения

звук (c) измеряли импульсно-фазовым методом с погрешностью 0.1 %. Плотность ( $\rho$ ) измеряли пикнометрическим методом с погрешностью 0.05%. Коэффициент сдвиговой вязкости ( $\eta_s$ ) измеряли при помощи капиллярного вискозиметра с погрешностью 1-2 %. Измерения  $\alpha$ , c,  $\rho$  и  $\eta_s$  проводили вдоль кривой равновесия жидкость-пар в интервале температур 278-353 К.

Анализ результатов измерения c и  $\eta_s$  показал, что при постоянной температуре с увеличением концентрации НПАВ значение величин плотности и вязкости увеличиваются, а при ( $p=const$ ) - уменьшаются с увеличением температуры.

Температурная зависимость скорости звука в индивидуальных НПАВ представлена на рис. 1. Из рисунка следует, что значение величины скорости звука уменьшается с ростом температуры по линейному закону.

Температурная зависимость скорости звука в исследованных водных растворах НПАВ как и

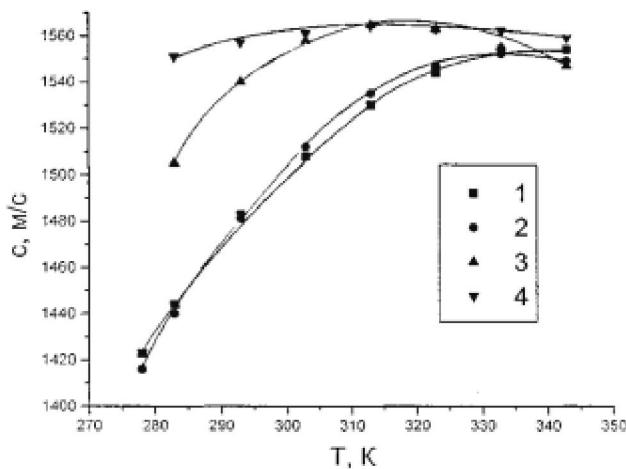


Рис. 1. Зависимость скорости распространения звука в водных растворах TX-100 от температуры:  
1 –  $0.17 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 –  $0.24 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
3 –  $6.72 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 –  $1.19 \cdot 10^{-2}$  моль/л

в воде имеет экстремальный характер. Такой характер температурной зависимости скорости звука может быть обусловлен изменением плотности и аднабатической сжимаемости ( $\beta_s$ ) при изменении структуры раствора.

Смещение температуры максимума скорости звука в исследованных водных растворах с увеличением концентрации НПАВ, по-видимому, обусловлено тем, что молекула воды вынуждена ориентироваться на поверхности мицелл. При этом начинают образовываться различной формы мицеллы, размеры которых сильно зависят от концентрации и температуры.

На концентрационной зависимости скорости распространения звука в водных растворах TX-100 при  $T=\text{const}$  (рис. 2) проявляются три области.

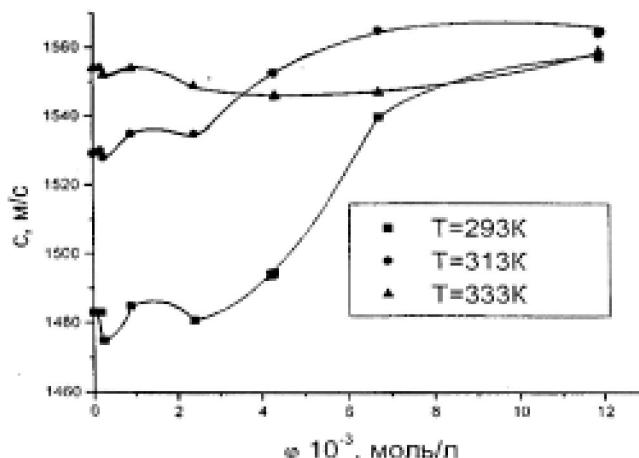


Рис. 2. Зависимость скорости распространения звука в водных растворах TX-100 от концентрации

Первая область до концентрации 0.7 ККМ характеризуется слабым уменьшением скорости звука. Вторая область – наблюдается при дальнейшем увеличении концентрации TX-100 до величины 1 ККМ. При этом происходит резкий спад скорости звука. Третья область от 2 ККМ до ~10 ККМ характеризуется близким к линейному монотонным уменьшением скорости звука. В этой области находятся мицеллы, не взаимодействующие с друг с другом. При дальнейшем увеличении концентрации TX-100 скорость звука начинает монотонно увеличиваться.

В индивидуальных НПАВ и остальных исследованных растворах наблюдалась зависимость поглощения звука от частоты, т.е. акустическая релаксация. В пределах погрешности эксперимента, зависимость  $\alpha \cdot f^{-2}$  от частоты для индиви-

дуальных НПАВ и водных растворов оксиэтилированных фенолов следует уравнению, учитывающему два времени релаксации [5]:

$$\alpha f^{-2} = \frac{A_1}{1 + (f/f_{p1})^2} + \frac{A_2}{1 + (f/f_{p2})^2} + B, \quad (1)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B$  – низкочастотная и высокочастотная пределы величины  $\alpha \cdot f^2$ , соответственно.

На основании полученных нами экспериментальных данных о величинах ( $\rho$ ), ( $\eta_s$ ) и ( $c$ ) с помощью уравнений (2), (3) и (4) рассчитали значения величин поглощения звука  $\alpha_{\text{ex}} \cdot f^2$ , обусловленного коэффициентом сдвиговой вязкости, отношение коэффициента объемной вязкости ( $\eta_s$ ) к сдвиговой вязкости и величины релаксационных сил ( $b_{\text{psi}}$ ):

$$\frac{\alpha_{\text{ex}}}{f^2} = 26,3 \frac{\eta_s}{\rho c^3}, \quad (2)$$

$$b_i \frac{A_i c f_{p_i}}{\pi}, \quad (3)$$

$$\frac{\eta_s}{\eta_i} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha \cdot f^{-2} - \alpha_{\text{ex}} \cdot f^{-2}}{\alpha_{\text{ex}} \cdot f^{-2}} \right). \quad (4)$$

Анализ данных показывает, что значения величин  $A_i$ ,  $b_i$  уменьшаются с увеличением температуры и увеличиваются с ростом концентрации НПАВ. Согласно существующим представлениям, такая зависимость величин  $A_i$ ,  $b_i$  от температуры характерна для жидкостей, избыточное поглощение в которых обусловлено конформационными превращениями (поворотно-изомерная релаксация) или структурными перестройками (структурная релаксация) [6].

В таблице приведены рассчитанные параметры для Тритона X-100. Акустические спектры Tx-100 состоят из двух простых областей дисперсии. Низкочастотная область обусловлена конформационными превращениями в молекулах НПАВ, а высокочастотные – структурными перестройками. Поворотно-изомерные превращения молекулы TX-100 могут быть связаны как с алкильным радикалом, так и с оксиэтиленовой цепочкой.

Проведенные в [7] исследования акустической релаксации ряда алканов и изоалканов показали, что релаксационные частоты, соответствующие конформационным переходам в них,

## Зависимость параметров акустической релаксации для Тритона Х-100

T, K	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B	$\alpha_{\text{кл}} / f^2$	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>	b <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup>	b <sub>2</sub> · 10 <sup>2</sup>	$c_0$ , м/с
	· 10 <sup>15</sup> , м <sup>1</sup> с <sup>2</sup>				МГц				
293	1400	1400	180	1866	27	300	18,9	21,2	1567
303	800	900	130	910	33,4	430	13,1	19,0	1537
313	500	550	100	490	41	645	9,8	17,1	1506
323	340	363	80	280	50	865	8,0	14,8	1475
333	250	238	60	180	61	1140	7,0	12,5	1444
343	170	168	45	120	67,5	1450	5,2	11,0	1413

на порядок превышают обнаруженную нами частоту поворотно-изомерной релаксации. В в акустических спектрах жидких изононилфенола и оксиэтилированногоmonoалкилфенола [8] процесс поворотно-изомерной релаксации вообще отсутствовал. Наблюдаемая нами частота поворотно-изомерной релаксации TX-100, в пределах ошибок эксперимента, совпадает с частотой поворотно-изомерных превращений молекул ПЭГ-400 [9, 10]. Поворотно-изомерная релаксация в ПЭГ-400 обусловлена конформационными переходами в оксиэтильной цепочке. Поэтому мы предполагаем, что наблюдаемая нами поворотно-изомерная релаксация связана с конформационными превращениями оксиэтильной цепочки молекулы TX-100.

## ЛИТЕРАТУРА

- Булавін Л.А., Гаврющенко Д.А., Сисоев В.М. Молекулярна фізика. Київ: Знання, 2006. 560 с.
- Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 597 с.
- Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
- Михайлова И.Г., Соловьев В.А., Сырников В.П. Основы молекулярной акустики. М., 1964. С. 514.
- Шахаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 352 с.
- Папулов Ю.Г., Халатур И.Г. Конформационные расчеты. Калинин, 1980. С. 88.
- Сперкач В.С. Механизмы акустической релаксации в жидкостях: Дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.14. Ташкент, 1990. 340 с.

8. Лежнев И.Б., Овлякулиев Б., Джугаев А.Я. Акустическая спектроскопия оксиэтилированных алкилфенолов // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-мат. и геолог. Н., 1991. №2. С. 10-15.

9. Сперкач В.С., Сперкач Я.В., Стрибулевич А.Л. // Акустический журнал. Т. 43, № 4. С. 538-542.

10. Сперкач В.С., Сперкач Я.В., Стрибулевич А.Л. // Акустический журнал. Т. 43, №5. С. 711-713.

## Резюме

Жеке ионогенді емес БАЗ тритон TX-100 және оның судағы ерітінділері акустикалық спектроскопия әдісімен зерттелді. Ультрадыбыстың жұтылуының амплитудалық коэффициенті импульстік әдіспен 3-2500 МГц жиілік аралығында, ультрадыбыстың таралу жылдамдығы импульстік-фазалық әдіспен 5 МГц жиіліктегі 278-343 К температура интервалында елшенді. Зерттелген жүйелерде  $\alpha \cdot f^2$ -ның жиілікке тәуелділігі релаксацияның екі уақытын ескеретін тендеумен сипатталады.

## Summary

Nonionic surfactants triton TX-100 and its aqueous solutions have been investigated by acoustic methods. Amplitude coefficient of sound absorption of ultrasonic was investigated by impulse method in interval of frequency 3-2500 MHz, velocity of sound propagation of ultrasonic with frequency 5 MHz by impulse-phase method in interval of temperature 278-343 K. In solutions dependence absorption of the sound from frequency is described by the equations for two time relaxation.

<sup>1</sup>Кызылординский госуниверситет им. Коркыт Ата;

<sup>2</sup>Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко, Киев

Поступила 19.09.09г.