

УДК 541.183.02+543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДЫ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TRITON N-42  
МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2007 Т.Ю. Подлипская\*, А.И. Булавченко, Л.А. Шелудякова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 10 сентября 2006 г.*

Исследовано распределение свободной (объемной) и связанной (гидратной) воды в обратных мицеллах Triton N-42. Доля объемной воды изменяется от 12 до 27 % при увеличении солюбилизационной емкости\*\* ( $V_s/V_o$ ) от 0,5 до 3,5 об.%. Показано наличие двух типов гидратной воды в обратных мицеллах Triton N-42: 1) связанной с гидроксильными группами и вторично связанной с оксиэтильными группами и 2) первично связанной с оксиэтильными группами. Рассчитано количество воды каждого вида в зависимости от солюбилизационной емкости. Полярная группа молекулы поверхностно-активного вещества гидратирована примерно шестью молекулами  $H_2O$  при  $V_s/V_o = 3,5$  об.%.

**Ключевые слова:** обратные мицеллы, поверхностно-активные вещества, оксиэтилированный нонилфенол, солюбилизация воды, связанная (гидратная) вода, свободная (объемная) вода, ИК-Фурье-спектроскопия.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в неполярных растворителях, например предельных углеводородах, образуют мицеллы обратного типа, которые состоят из поверхностного слоя и полярной нанополости. Неослабевающий интерес к исследованию тонкой структуры полярной нанополости мицелл в условиях солюбилизации воды и водных растворов связан с широким использованием обратных мицелл в качестве нанореакторов для проведения различных реакций [ 1, 2 ], синтеза наночастиц [ 3—5 ], концентрирования ионов металлов [ 6—10 ]. Изменение свойств воды в обратных мицеллах по сравнению с "обычными" водными растворами связано с малым объемом воды, заключенной в полярных полостях, и с гидратацией полярных групп молекул ПАВ. Для гидратной (связанной) воды характерны необычные свойства: высокая микровязкость, низкая полярность [ 11, 12 ], в то время как объемная мицеллярная вода близка по свойствам к объемной жидкой воде.

Взаимодействие воды с молекулами ПАВ исследуют с применением различных физико-химических методов, таких как ИК [ 13—32 ], ЯМР [ 17, 33—35 ], ЭПР [ 35—37 ] спектроскопия, метод абсорбционных [ 36—41 ] и флуоресцентных [ 11, 12, 36, 40—43 ] зондов, динамическое [ 30, 44, 45 ] и статическое [ 45 ] рассеяние света, малоугловое рассеяние нейтронов [ 46 ] и X-лучей [ 47 ], калориметрия [ 48—50 ].

В целом мицеллярную воду разделяют на два находящихся в динамическом равновесии вида: свободную (объемную) и связанную (гидратную) воду [ 13—15 ], поэтому основная задача многих исследований сводилась к получению зависимости количества поверхностной воды как функции от общего содержания воды. Общее количество воды в мицеллярном растворе характеризуется солюбилизационной емкостью мицеллярного раствора ( $V_s/V_o$ ) и (или) парамет-

\* E-mail: tatyana@che.nsk.su

\*\* Солюбилизация — "псевдорастворение" водных растворов в органической фазе за счет взаимодействия с обратными мицеллами; солюбилизационная емкость ( $V_s/V_o$ ) — отношение объема солюбилизированной водной фазы ( $V_s$ ) к объему органической фазы ( $V_o$ ).

ром  $W = [H_2O]/[ПАВ] = W_{гидр} + W_{об}$ . Экспериментальная зависимость  $W_{гидр}$  обычно монотонно увеличивается с ростом  $W$ , а максимальное значение  $W_{гидр}$  характеризует гидратацию полярной группы ПАВ [13]. В зависимости от строения ПАВ проводят дальнейшую детализацию связанной (гидратной) воды. Следует отметить, что большая часть ИК спектроскопических исследований (как и другими методами) проведена на анионных ПАВ: Аэрозоле ОТ (NaAOT, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) [11—24, 26, 27, 31, 32] и NaDENP (бис(2-этилгексил)фосфат натрия) [16, 17, 23—25]. Для них обычно различают воду, гидратирующую анионные полярные группы молекул ПАВ и противоионы натрия.

Исследованию воды в мицеллярных системах на основе неионных оксиэтилированных ПАВ уделялось гораздо меньше внимания [28]. Вместе с тем использование мицеллярных растворов оксиэтилированных ПАВ перспективно для экстракционного извлечения комплексов металлов из кислых и кислотнo-солевых растворов. Эффективность извлечения металла определяется разностью энергий гидратации комплексного аниона в мицелле и в исчерпываемой водной фазе [7], а условия гидратации ионов в мицелле зависят от структуры поверхностного слоя и свойств мицеллярной воды.

Кроме того, мицеллы оксиэтилированных ПАВ в зависимости от состава солюбилизированной водной фазы подвержены трансформационным переходам типа сфера→сфероцилиндр→сфероид [51], что создает большие возможности (по сравнению с Аэрозоле ОТ) синтеза наночастиц разной формы. Исследования с применением фотон-корреляционной спектроскопии и статического рассеяния света свидетельствуют о том, что размер и форма мицелл определяются распределением солюбилизированной воды между поверхностным слоем и ядром мицеллы [52, 53].

Цель данной работы заключалась в исследовании гидратации молекул оксиэтилированного ПАВ и в разработке методики определения различных состояний воды в обратных мицеллах в условиях инъекционной солюбилизации воды методом ИК-Фурье-спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный нонилфенол со степенью оксиэтилирования 4 — Triton N-42 (Sigma). Для идентификации полос поглощения Triton N-42 использовали оксиэтилированные гомологи нонилфенола общей формулой  $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$  с различной степенью оксиэтилирования  $n = 2, 3, 4, 5$  (АФ<sub>9</sub>-2, -3, -4 (аналог Triton N-42), -5; Диагностикум, г. Белгород, Россия) и оксиэтилированный спирт  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$  (Brij-30; Aldrich). ПАВ использовали без дополнительной очистки, длительное время (около 4 месяцев) выдерживали над  $Al_2O_3$ . Исследуемые растворы содержали 0,25 моль/л ПАВ в *n*-декане. Растворитель *n*-декан квалификации "ч." сушили  $Al_2O_3$  и дважды перегоняли. Мицеллярные растворы Triton N-42 с различным содержанием воды готовили инъекционной солюбилизацией, для этого использовали бидистиллированную воду.

**Методы.** ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (32 скана, разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ). Спектры безводных растворов записывали в кюветах KBr ( $l = 0,12\text{ мм}$ ) в области  $4000—400\text{ см}^{-1}$ ; для мицеллярных растворов Triton N-42, содержащих воду, использовали кюветы CaF<sub>2</sub> ( $l = 0,11\text{ мм}$ ), и спектры записывали в области  $4000—940\text{ см}^{-1}$ .

Разложение сложной полосы валентных колебаний  $\nu_{as}(COC)$  групп  $-CH_2-O-CH_2-$  и деформационных колебаний  $\delta(COH)$  фрагмента  $-CH_2-OH$  ( $1200—1000\text{ см}^{-1}$ ) и полосы валентных колебаний  $H_2O$   $\nu(OH)$  ( $3800—3000\text{ см}^{-1}$ ) на составляющие полосы по Гауссу проводили в программе Origin 5.0. Долю воды каждого вида ( $P_i$ ) рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы ( $A_i$ ) к общей площади сложной полосы ( $\sum A_i$ ):  $P_i = A_i/\sum A_i$  [19, 20, 25, 27, 32].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Описание спектра Triton N-42 ( $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_4OH$ ).** Для отнесения полос поглощения были записаны спектры чистого Triton N-42 (без растворителя) в виде жидкой пленки между стеклами KBr и его 0,25 моль/л раствора в декане. При  $3392\text{ см}^{-1}$  расположена полоса

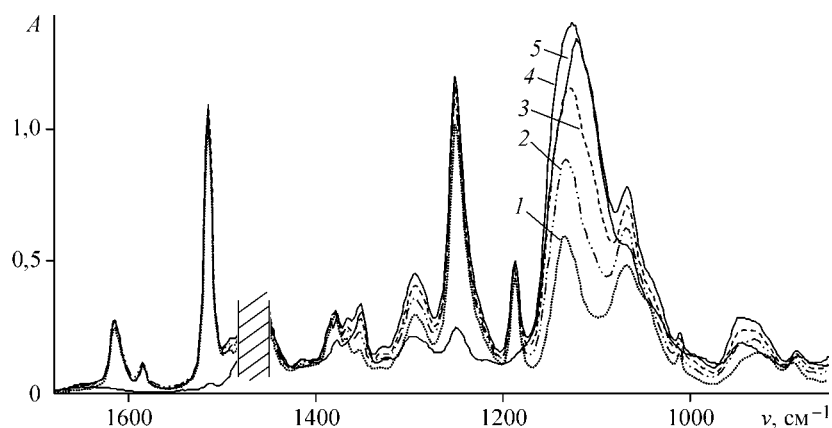


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры мицеллярных растворов (после компенсации поглощения *n*-декана) оксиэтилированных гомологов нонилфенола и оксиэтилированного спирта Brij-30: 1 — АФ<sub>9</sub>-2; 2 — АФ<sub>9</sub>-3; 3 — АФ<sub>9</sub>-4; 4 — АФ<sub>9</sub>-5; 5 — Brij-30 в области 1700—850 см<sup>-1</sup>

валентных колебаний ассоциированных (связанных Н-связью) гидроксильных групп. В мицеллярном растворе ОН-группы молекул Triton N-42 в меньшей степени ассоциированы: форма полосы валентных колебаний гидроксильных групп становится более асимметричной с четко выраженным широким плечом при 3422 см<sup>-1</sup>, центр смещается в высокочастотную область (3477 см<sup>-1</sup>) и появляется небольшой пик мономерных (несвязанных водородной связью) гидроксильных групп при 3607 см<sup>-1</sup>. Полоса деформационных колебаний молекул воды δ(H<sub>2</sub>O) в спектрах не проявляется, что свидетельствует об отсутствии воды в Triton N-42 и его мицеллярном растворе, и полоса валентных колебаний ν(ОН) обусловлена только гидроксильными группами молекул ПАВ.

Валентные колебания ν(СН) наблюдаются в области 3100—2800 см<sup>-1</sup>. При 3000—2800 см<sup>-1</sup> проявляются ν(СН) метильных и метиленовых групп, при 3100—3039 см<sup>-1</sup> — СН-колебания фенильных циклов. С валентными колебаниями ν(СС) последних связаны полосы поглощения при 1610, 1581, 1512 см<sup>-1</sup>. Деформационным колебаниям δ(СН) метильных и метиленовых групп соответствуют полосы в области 1450—1350 см<sup>-1</sup>. При 1187 и 830 см<sup>-1</sup> проявляются δ(СН) фенильных групп.

Для выявления валентных колебаний оксиэтилированных групп ν(СОС) и деформационных колебаний гидроксильных групп δ(СОН) исследовали спектры Brij-30 и оксиэтилированных гомологов нонилфенола АФ<sub>9</sub>-2, -3, -4, -5. Спектры ПАВ в области 1700—850 см<sup>-1</sup> приведены на рис. 1. Интенсивное поглощение в области 1250 см<sup>-1</sup> мы отнесли к валентным колебаниям ν<sub>s</sub>(СОС) оксиэтильной группы, связанной с фенильным кольцом [54—56]. В спектре Brij-30, у которого отсутствует фенильное кольцо, в этой области наблюдается слабое поглощение (см. рис. 1). В области 1200—1000 см<sup>-1</sup> в спектрах оксиэтилированных гомологов нонилфенола наблюдается интенсивная полоса сложной формы с максимумами при 1123, 1103 (пл.) и 1068, 1039 (пл.). Интегральная площадь этой полосы линейно увеличивается с ростом числа оксиэтилированных групп. В этой области проявляются валентные колебания ν<sub>as</sub>(СОС) оксиэтильных групп (—СН<sub>2</sub>—О—СН<sub>2</sub>—) и деформационные колебания δ(СОН) гидроксильных групп (—СН<sub>2</sub>—ОН) [54, 55]. Проведено разложение этой сложной полосы в области 1170—1010 см<sup>-1</sup> на пять составляющих гауссианов (табл. 1). Полосы ν<sub>1</sub> и ν<sub>2</sub> отнесли к деформационным колебаниям гидроксильной группы δ(СОН), соответственно ν<sub>3</sub>, ν<sub>4</sub> и ν<sub>5</sub> к оксиэтильным группам, не связанным с фенильным кольцом. Поскольку во всех исследуемых соединениях содержится одна гидроксильная группа, они отличаются степенью оксиэтилирования (и углеводородным радикалом для Brij-30). При увеличении числа оксиэтилированных групп их вклад *P*(СОС) в интегральную площадь *A*<sub>сум</sub> растет и коррелирует со стехиометрическим составом (см. табл. 1). Вклад в интегральную площадь каждого "кислородного" атома, не связанного с фенильным кольцом, оказался одинаков и в среднем составлял 17,7. Таким образом, широкий максимум при 1123, 1103 (пл.) см<sup>-1</sup> (см. рис. 1) отнесен к валентным асимметричным колебаниям групп —СН<sub>2</sub>—О—СН<sub>2</sub>—, а полоса 1067, 1039 (пл.) см<sup>-1</sup>, очевидно, связана с δ(СОН), что согласуется с литературными данными [54, 55].

Т а б л и ц а 1

Разложение полосы  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{COH})$  в ИК-Фурье-спектрах оксиэтилированных ПАВ

ПАВ	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$A_1$	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	$A_2$	$\nu_3, \text{cm}^{-1}$	$A_3$	$\nu_4, \text{cm}^{-1}$	$A_4$	$\nu_5, \text{cm}^{-1}$	$A_5$	$A_{\text{сум}}$	$n_{\text{COH}} : n_{\text{COC}}^*$	$P(\text{COC})^{**}$
АФ <sub>9</sub> -2	1041,7	2,89	1067,5	13,09	1111,5	8,29	1134,5	11,62			35,89	1 : 1	0,55
АФ <sub>9</sub> -3	1042,6	4,12	1066,8	11,86	1104,3	15,17	1131,5	18,08	1146,8	3,77	53,00	1 : 2	0,70
АФ <sub>9</sub> -4	1041,1	4,11	1066,4	12,50	1107,4	27,70	1131,9	20,22	1148,1	6,41	70,94	1 : 3	0,77
Triton N-42	1041,7	4,08	1066,4	11,60	1108,5	25,76	1132,4	19,38	1148,5	6,42	67,24	1 : 3	0,77
АФ <sub>9</sub> -5	1040,1	4,61	1065,9	13,14	1110,4	45,52	1131,0	14,24	1147,2	11,47	88,98	1 : 4	0,80
Brij-30	1048,0	10,40	1070,3	7,91	1107,4	36,84	1122,0	5,53	1140,6	27,84	88,52	1 : 4	0,79

\* Число оксиэтильных групп, не связанных с фенильным кольцом.

\*\*  $P(\text{COC}) = (A_3 + A_4 + A_5)/A_{\text{сум}}$ .

**Описание спектров мицеллярных растворов Triton N-42 при солиubilизации воды.** ИК спектры мицеллярных растворов Triton N-42 в зависимости от  $V_s/V_0$  представлены на рис. 2. При введении воды спектры претерпевают резкие изменения в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп ( $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{COH})$ ,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ) и валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$  и практически не изменяются в других спектральных интервалах.

С увеличением содержания воды в мицеллярных растворах наблюдается плавное изменение формы полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$ , а именно: размытый максимум при  $3477 \text{ cm}^{-1}$  постепенно становится более резким и сдвигается в низкочастотную область до  $3414 \text{ cm}^{-1}$  при  $V_s/V_0 \geq 2,5$  об.% (см. рис. 2), при этом характер спектров в области  $\nu(\text{OH})$  становится близок к спектру объемной воды. Наибольшие изменения происходят при малых добавках воды — до 1,0 об.%  $\text{H}_2\text{O}$ , в то время как при 2,0—3,5 об.% сдвиг полосы незначителен (см. рис. 2, вставка).

Полоса поглощения валентных колебаний оксиэтильной группы при  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , связанной с фенильным кольцом, не претерпевает каких-либо изменений при введении в систему воды. В области  $1200$ — $1000 \text{ cm}^{-1}$  в спектре Triton N-42 наблюдается интенсивная сложная полоса с максимумами при 1123, 1103 (пл.) и 1068, 1039 (пл.), которая при введении в систему воды

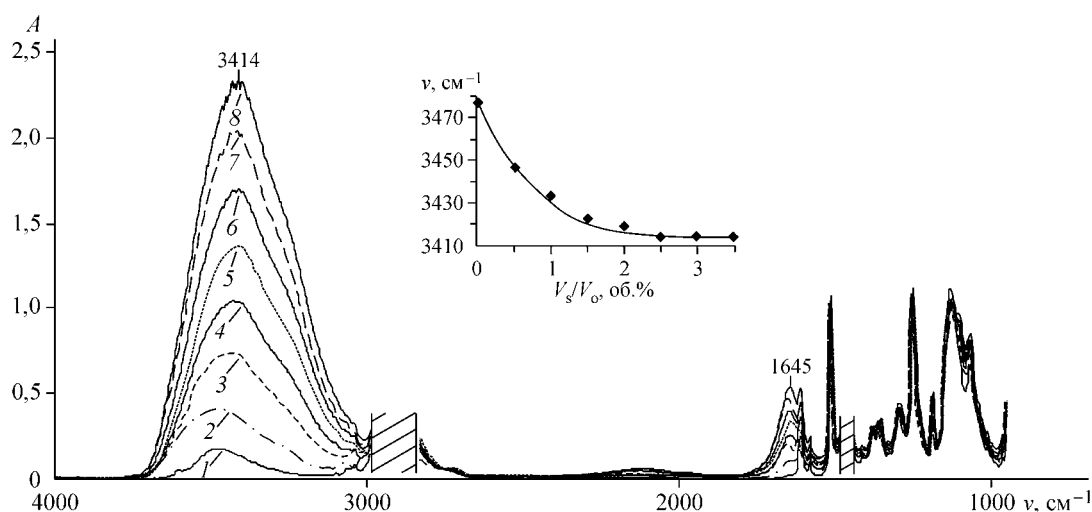


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры мицеллярных растворов Triton N-42 (после компенсации поглощения *n*-декана) и рассчитанная по ним зависимость максимума поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  (на вставке) от солиubilизационной емкости мицеллярных растворов

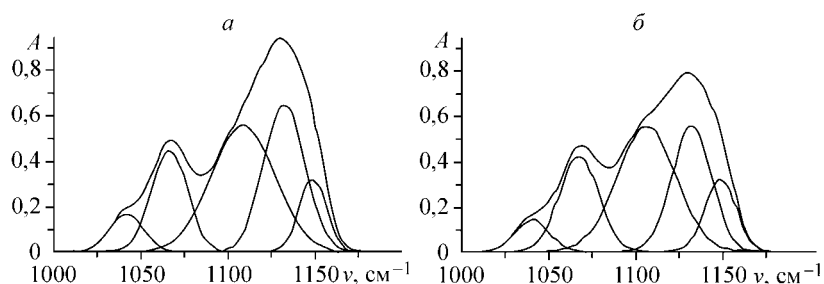


Рис. 3. Разложение сложной полосы  $\nu(\text{C=O})$  и  $\delta(\text{COH})$  в ИК-Фурье-спектрах мицеллярных растворов Triton N-42 (после компенсации поглощения *n*-декана) на составляющие полосы по Гауссу: *a* — 0; *б* — 3,5 об.% воды

Т а б л и ц а 2

Разложение полосы  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{COH})$  в ИК-Фурье-спектрах Triton N-42 в условиях сольubilизации воды

$V_s/V_0$ , об.%	$\nu_1$ , $\text{cm}^{-1}$	$A_1$	$\nu_2$ , $\text{cm}^{-1}$	$A_2$	$\nu_3$ , $\text{cm}^{-1}$	$A_3$	$\nu_4$ , $\text{cm}^{-1}$	$A_4$	$\nu_5$ , $\text{cm}^{-1}$	$A_5$	$A_{\text{сум}}$
0	1041,7	4,08	1066,4	11,60	1108,5	25,76	1132,4	19,38	1148,5	6,42	67,24
0,5	1039,8	3,78	1066,2	13,23	1104,4	25,80	1129,8	17,58	1146,3	7,94	68,33
1,0	1039,0	3,88	1065,8	14,10	1103,1	27,74	1128,6	15,85	1145,1	8,71	70,28
1,5	1038,0	3,81	1065,6	14,67	1102,7	28,67	1126,4	11,50	1142,7	11,65	70,30
2,0	1038,0	3,85	1065,3	14,23	1102,3	29,07	1126,2	10,95	1142,6	11,00	69,10
2,5	1037,9	3,84	1065,3	14,46	1102,2	30,06	1125,7	9,58	1141,8	11,54	69,48
3,0	1038,1	3,63	1065,2	14,13	1101,9	30,18	1125,9	10,16	1142,0	11,06	69,16
3,5	1038,1	3,63	1065,0	13,54	1102,4	30,06	1125,7	8,72	1141,8	11,03	66,98

сильно изменяется по форме при незначительном изменении интегральной площади. На рис. 3 представлено разложение этой структурированной полосы на пять составляющих полос для "сухого" мицеллярного раствора и содержащего 3,5 об.% воды. Результаты разложения в зависимости от  $V_s/V_0$  приведены в табл. 2. Такие изменения формы полосы обусловлены, с одной стороны, сдвигом  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_5$  на 6—7  $\text{cm}^{-1}$  в низкочастотную область; с другой стороны, изменяется вклад полос в интегральную площадь при увеличении  $V_s/V_0$ . Доля полос  $\nu_3$  и  $\nu_5$  увеличивается за счет уменьшения вклада полосы  $\nu_4$ , в результате форма суммарной полосы становится более размытой. Такие изменения в спектре свидетельствуют о сильной гидратации оксиэтильных групп.

**Структура воды в обратных мицеллах.** Молекула Triton N-42 в полярной части содержит гидроксильную группу, которая в области валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  спектроскопически неотличима от молекул воды. Для каждого спектра мицеллярного раствора, содержащего воду, компенсировали поглощение *n*-декана и молекул Triton N-42, как показано на рис. 4. Вычитание поглощения молекул Triton N-42 проводили по полосам фенильного кольца (1611 и 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) так, чтобы площади перекомпенсированной и недокомпенсированных частей спектра были равны. ИК спектры воды (3800—3000  $\text{cm}^{-1}$ ), сольubilизированной в обратных мицеллах Triton N-42, представлены на рис. 5, *a*. Интегральная площадь  $A_{\text{H}_2\text{O}}$  валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  мицеллярной воды линейно увеличивается с увеличением содержания воды ( $A_{\text{H}_2\text{O}} = 92,58 \cdot W$  или  $A_{\text{H}_2\text{O}} = 209,83 \cdot V_s/V_0$ ).

Широкие асимметричные полосы валентных колебаний мицеллярной воды (см. рис. 5, *a*) с центром при 3410  $\text{cm}^{-1}$  имеют четко выраженные плечи при 3250 и 3520  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность поглощения которых одновременно увеличивается с ростом содержания воды. При высоких значениях сольubilизационной емкости максимум поглощения проявляется более четко, и форма  $\nu(\text{OH})$  становится близкой к спектру объемной воды. Асимметричность и большая ширина полосы  $\nu(\text{OH})$  (в том числе и объемной воды) связана с существованием различных ассоциатов молекул воды [19, 22, 32, 57].

Полосы  $\nu(\text{OH})$  мицеллярной воды хорошо описываются суммой трех гауссовых кривых (см. рис. 5, *б*). Центры найденных полос для всех исследованных величин концентрации воды

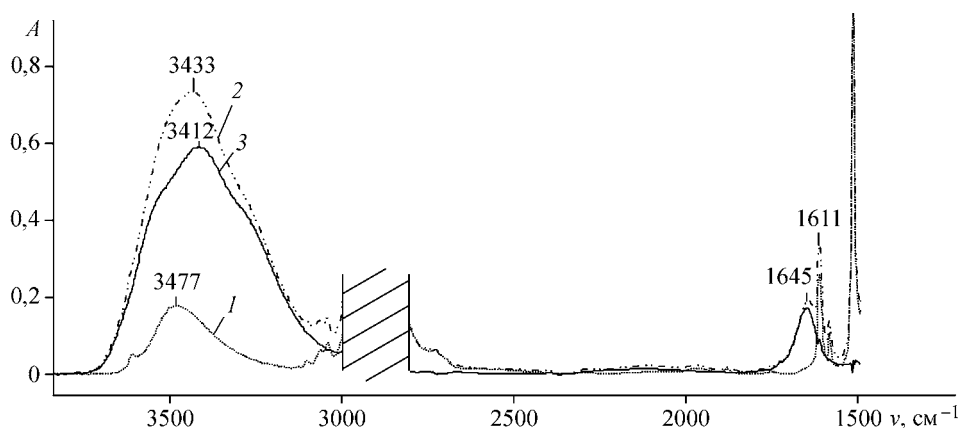


Рис. 4. ИК-Фурье-спектры мицеллярных растворов: 1 — 0,25 моль/л Triton N-42 в *n*-декане, 2 — раствор 1, содержащий 1,0 об.% H<sub>2</sub>O, их разностный спектр 3 (вода, солюбилизированная в обратных мицеллах Triton N-42) получен вычитанием спектра 1 из спектра 2 по полосе фенильного кольца 1611 см<sup>-1</sup> с соответствующим коэффициентом

расположены при  $3545 \pm 12$ ,  $3423 \pm 10$  и  $3330 \pm 20$  см<sup>-1</sup> соответственно. Каждая компонента описывает определенный тип ассоциатов воды. Высокочастотная компонента  $3545 \pm 12$  см<sup>-1</sup> относится к связанным водородной связью молекулам воды, которые проникают в поверхностный слой [23, 26, 27]. В нашем случае это молекулы воды, связанные с кислородными атомами оксиэтильных групп. Как было показано выше, оксиэтильные группы молекул Triton N-42, не связанные с фенильным кольцом, в отличие от фенокси-группы в значительной степени гидратированы. В спектре объемной воды [13, 15, 18, 29, 32] центр полосы  $\nu(\text{OH})$  расположен вблизи 3400—3420 см<sup>-1</sup>, поэтому средняя гауссова компонента при  $3423 \pm 10$  см<sup>-1</sup> относится к свободной (объемной) воде, молекулы которой образуют между собой водородные связи, не взаимодействуя с полярными группами молекул Triton N-42 [23—27]. Низкочастотная компонента  $3330 \pm 20$  см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями молекул воды, образующими Н-связи с гидроксильной группой и с уже гидратированными кислородными атомами оксиэтильных групп, тем самым формируя второй гидратный слой оксиэтильных групп.

Таким образом, гидратация полярных групп молекул Triton N-42 проявляется в более сложной картине в области  $\nu(\text{OH})$ , где помимо поглощения объемной воды удалось выделить полосы, соответствующие ассоциатам воды, которая связана с полярными группами молекул ПАВ. Гауссовы компоненты ассоциатов воды, связанной с гидроксильными и оксиэтильными группами, сдвигаются относительно пика, отнесенного к объемной воде, в противоположные стороны (см. рис. 5, б).

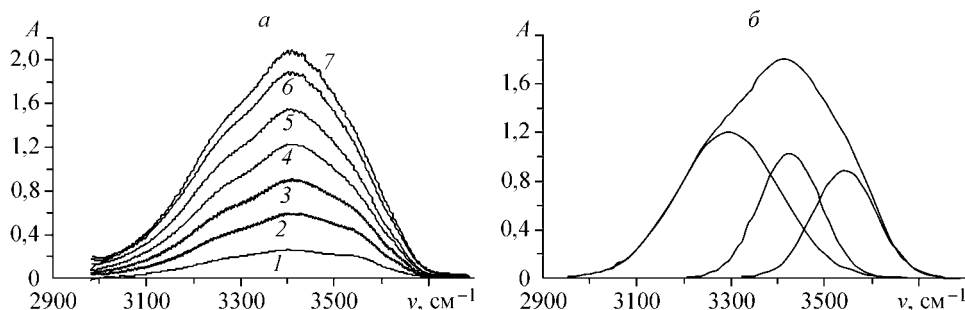


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры мицеллярной воды (а) в области 3800—3000 см<sup>-1</sup> в зависимости от солюбилизационной емкости: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 2,5; 6 — 3,0; 7 — 3,5 об.% H<sub>2</sub>O и разложение сложной полосы  $\nu(\text{OH})$  (б) в ИК-Фурье-спектрах мицеллярной воды (3,0 об.% H<sub>2</sub>O) на составляющие полосы по Гауссу

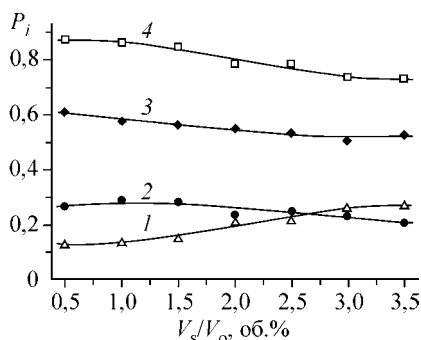


Рис. 6. Распределение воды по видам  $P_i$  в зависимости от солилизирующей емкости: 1 — объемная вода; 2 — вода, связанная с оксиэтильными группами; 3 — вода, связанная с гидроксильными группами и вторично связанная с оксиэтильными группами; 4 — гидратная вода (включает в себя 2 и 3)

Т а б л и ц а 3

Распределение молекул воды  
(на одну молекулу Triton N-42)

$V_g/V_o$ , об.%	$W$	$W_{\text{гидр}}$		$W_{\text{об}}$
		$W(\text{COH})$	$W(\text{COC})$	
0,5	1,1	0,7	0,3	0,1
1,0	2,2	1,3	0,6	0,3
1,5	3,4	1,9	1,0	0,5
2,0	4,5	2,5	1,0	1,0
2,5	5,6	3,0	1,4	1,2
3,0	6,8	3,4	1,6	1,8
3,5	8,0	4,2	1,6	2,2

Доля воды каждого вида в зависимости от солилизирующей емкости приведена на рис. 6. Уже при низких солилизирующих емкостях в обратных мицеллах присутствует объемная вода, доля которой монотонно увеличивается от 13 до 27 % при увеличении солилизирующей емкости от 0,5 до 3,5 об. % ( $W = 1,1 - 8,0$ ). Доли воды, связанной с оксиэтильными и гидроксильными группами, при этом уменьшаются.

В состав гидратной воды входит вода, связанная с оксиэтильными и гидроксильными группами молекул ПАВ, поэтому можно легко рассчитать зависимость количества гидратной воды от общего содержания воды (табл. 3). С увеличением содержания воды  $W_{\text{гидр}}$  монотонно увеличивается и достигает максимального значения  $W_{\text{гидр}} = 5,8$  при предельно возможном значении  $V_g/V_o = 3,5$  об. % ( $W = 8,0$ ). Таким образом, полярная группа молекулы Triton N-42 может быть гидратирована примерно шестью молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Отметим, что на гидратацию молекул оксиэтилированных ПАВ идет намного больше молекул воды, чем на формирование объемной воды. Для анионного ПАВ NaAOT  $W_{\text{гидр}}$  при  $W = 10,0$  составила 4,9 [27]. Таким образом, по сравнению с гидратацией молекул ионных ПАВ в обратных мицеллах оксиэтилированных ПАВ большая часть молекул воды идет на гидратацию полярных групп.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и применена методика исследования распределения объемной и гидратной воды в обратных мицеллах Triton N-42 в условиях инъекционной солилизации воды. Проведено разложение полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  на составляющие полосы, и выделено три вида ассоциатов воды: вода, первично связанная с оксиэтильными группами ( $3545 \pm 12 \text{ см}^{-1}$ ), объемная вода ( $3423 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ ) и вода, связанная с гидроксильными группами и вторично связанная с оксиэтильными группами ( $3330 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ ). Показано, что в обратных мицеллах оксиэтилированных ПАВ большая часть солилизированной воды участвует в гидратации полярных групп молекул ПАВ.

Данная работа является только первым этапом в исследовании мицеллярной структуры с использованием метода ИК спектроскопии. Цель дальнейших исследований заключается в изучении распределения воды в условиях инъекционной солилизации солянокислых растворов и при экстракционной солилизации кислотных-солевых растворов. Результаты, полученные методом ИК спектроскопии, будут сопоставлены со структурными параметрами обратных мицелл Triton N-42, полученными с использованием методов динамического и статического рассеяния света.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой за съемку ИК спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32308).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lombardo R., Sbriziolo C., Turco Liveri M.L. // *Colloids and Surfaces. A.* – 2006. – **273**, N 1—3. – P. 1—9.
2. Sarkar D., Subbarao P.V., Begum G., Ramakrishna K. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – **288**, N 2. – P. 591—596.
3. López-Quintela M. A., Tojo C., Blanco M. C. et al. // *Current Opinion in Colloid Interface Sci.* – 2004. – **9**, N 3—4. – P. 264—278.
4. Chiang Ch.-L., Hsu M.-B., Lai L.-B. // *J. Solid State Chem.* – 2004. – **177**, N 11. – P. 3891—3895.
5. Татарчук А.И., Булавченко А.И. // *Журн. неорганической химии.* – 2004. – **49**, № 8. – С. 1225—1231.
6. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // *Analyst.* – 1997. – **122**, N 3. – P. 227—232.
7. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – **104**, N 20. – P. 4821—4826.
8. Булавченко А.И., Татарчук А.И., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т. // *Журн. неорганической химии.* – 2005. – **50**, № 5. – С. 862—866.
9. Vijayalakshmi C.S., Gulari E. // *Sep. Sci. Technol.* – 1992. – **27**, N 2. – P. 173—198.
10. Leodidis E.B., Hatton T.A. // *Langmuir.* – 1989. – **5**, N 3. – P. 741—753.
11. Hasegawa M., Sugimura T., Suzuki Y. et al. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**, N 8. – P. 2120—2124.
12. Altamirano M.S., Borsarelli C.D., Cosa J.J., Previtali C.M. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – **205**, N 2. – P. 390—396.
13. Bey Tamsamani M., Maeck M., El Hassani I., Hurwitz H.D. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – **102**, N 18. – P. 3335—3340.
14. Giammona G., Goffredi F., Turco Liveri V., Vassallo G. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1992. – **154**, N 2. – P. 411—415.
15. Freda M., Onori G., Paciaroni A., Santucci A. // *J. Mol. Liq.* – 2002. – **101**, N 1—3. – P. 55—68.
16. Li Q., Weng S., Wu J., Zhou N. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – **102**, N 17. – P. 3168—3174.
17. Li Q., Li T., Wu J. // *Ibid.* – 2000. – **104**, N 38. – P. 9011—9016.
18. MacDonald H., Bedwell B., Gulari E. // *Langmuir.* – 1986. – **2**, N 6. – P. 704—708.
19. Jain T.K., Varshney M., Maitra A. // *J. Phys. Chem.* – 1989. – **93**, N 21. – P. 7409—7416.
20. González-Blanco C., Rodríguez L.J., Velázquez M.M. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – **211**, N 2. – P. 380—386.
21. González-Blanco C., Rodríguez L.J., Velázquez M.M. // *Langmuir.* – 1997. – **13**, N 7. – P. 1938—1945.
22. Boissiere C., Brubach J.B., Mermet A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – **106**, N 5. – P. 1032—1035.
23. Li Q., Li T., Wu J., Zhou N. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – **229**, N 1. – P. 298—302.
24. Zhou N., Li Q., Wu J. et al. // *Langmuir.* – 2001. – **17**, N 15. – P. 4505—4509.
25. Neuman R.D., Park S.J. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1992. – **152**, N 1. – P. 41—53.
26. Yuan S.-L., Zhou G.-W., Xu G.-Y., Li G.-Z. // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 2004. – **25**, N 6. – P. 733—739.
27. Zhou G.-W., Li G.-Z., Chen W.-J. // *Langmuir.* – 2002. – **18**, N 12. – P. 4566—4571.
28. Guo Ch., Liu H.-Zh., Chen J.-Y. // *Colloids and Surfaces A.* – 2000. – **175**, N 1—2. – P. 193—202.
29. Di Profio P., Germani R., Onori G. et al. // *Langmuir.* – 1998. – **14**, N 4. – P. 768—772.
30. Brubach J.-B., Mermet A., Filabozzi A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**, N 2. – P. 430—435.
31. D'Angelo M., Onori G., Santucci A. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**, N 12. – P. 3189—3193.
32. Onori G., Santucci A. // *Ibid.* – 1993. – **97**, N 20. – P. 5430—5434.
33. Wong M., Thomas J.K., Nowak T. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – **99**, N 14. – P. 4730—4736.
34. Novaki L.P., Pires P.A.R., El Seoud O.A. // *Colloid Polym. Sci.* – 2000. – **278**, N 2. – P. 143—149.
35. Yushmanov V.E., Tabak M. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – **191**, N 2. – P. 384—390.
36. Vasilescu M., Caragheorghopol A., Caldararu H. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – **89—90**. – P. 169—194.
37. Caragheorghopol A., Bandula R., Caldararu H. Joela H. // *J. Mol. Liquids.* – 1997. – **72**, N 1—3. – P. 105—119.
38. Qi L., Ma J. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – **197**, N 1. – P. 36—42.
39. Bandula R., Vasilescu M., Lemmetyinen H. // *Ibid.* – 2005. – **287**, N 2. – P. 671—677.
40. Hof M., Lianos P., Laschewsky A. // *Langmuir.* – 1997. – **13**, N 8. – P. 2181—2183.
41. Krishnamoorthy G., Dogra S.K. // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2001. – **57**, N 13. – P. 2617—2628.
42. De S., Girigoswami A. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – **271**, N 2. – P. 485—495.
43. De S., Girigoswami A., Mandal A.K. // *Spectrochim. Acta, Part. A.* – 2003. – **59**, N 11. – P. 2487—2496.
44. Zhu D.-M., Wu X., Schelly Z.A. // *Langmuir.* – 1992. – **8**, N 6. – P. 1538—1540.
45. Velázquez M.M., Valero M., Orgeta F. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**, N 42. – P. 10163—10168.



46. *Steytler D.C., Jenta T.R., Robinson B.H. et al.* // *Langmuir*. – 1996. – **12**, N 6. – P. 1483 – 1489.
47. *Amararene A., Gindre M., Le Huérou J.-Y. et al.* // *Phys. Rev. E*. – 2000. – **61**, N 1. – P. 682 – 689.
48. *Sheh X., Gao H., Wang X.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – **1**, N 3. – P. 485 – 495.
49. *Hauser H., Haering G., Pande A., Luisi P.L.* // *J. Phys. Chem.* – 1989. – **93**, N 23. – P. 7869 – 7876.
50. *Haandrikman G., Daane G.J.R., Herkhof F.J.M. et al.* // *Ibid.* – 1992. – **96**, N 22. – P. 9061 – 9068.
51. Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Коллоидн. журн. – 1998. – **60**, № 2. – С. 173 – 181.
52. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 12. – С. 2258 – 2263.
53. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т. // Там же. – 2005. – **79**, № 5. – С. 904 – 909.
54. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
55. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье ИК-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – М.: Физматмет., 2001.
56. Земскова С.М., Охонская Ю.Н., Савищева С.А., Корецкий А.Ф. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – № 8. – С. 110 – 114.
57. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М.: Наука, 1973.