

УДК 547.633.6

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ МИКРОЭМУЛЬСИИ  
МАСЛО/ВОДА НА КАЖУЩУЮСЯ КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ ИНДИКАТОРА,  
СВЯЗАННОГО МИКРОКАПЛЯМИ**

© 2001 Н.О.Мчедлов-Петросян, Ю.В.Исаенко

Значения показателя «кажущейся» константы диссоциации ( $pK_a^a$ ) индикатора бромтимолового синего ( $HВ^- \rightleftharpoons В^{2-} + H^+$ ) в прямых микроэмульсиях при объемной доле дисперсной (органической) псевдофазы 1.3 % и ионной силе непрерывной (водной) фазы 0.05 моль/л варьируют в пределах 0.6 единиц (от 9.05 до 9.61) в зависимости от природы углеводорода, спирта и, главным образом, неионного ПАВ. При этом испытано 16 сочетаний из 7 различных углеводородов, 3 спиртов и 5 неионных ПАВ. При переходе к микроэмульсиям на основе хлорида цетилпиридиния значения  $pK_a^a$  снижаются на 2.4-2.8 единиц. Обсужден характер солевых эффектов в микроэмульсиях двух указанных типов.

Микроэмульсии типа масло/вода («прямые» микроэмульсии) относятся к числу наиболее сложных, но важных в практическом отношении организованных растворов. Как правило, подобные системы являются термодинамически устойчивыми и обратимыми лишь при одновременном присутствии двух стабилизаторов — поверхностно-активного вещества (ПАВ) и ограниченно растворимого в воде спирта. Каплеобразные частицы дисперсной фазы в этом случае могут иметь размеры, на порядок превышающие размеры сферических мицелл ПАВ. С другой стороны, наличие трех органических компонентов — «масла» (углеводорода), ПАВ и спирта — создает возможность практически неограниченного количества сочетаний различных представителей указанных классов веществ. Естественно, возникает вопрос: в какой степени индивидуальные особенности этих трех компонентов, их химическая природа влияют на свойства ультрамикрорегерогенных систем данного типа.

Как известно, для исследования микрообъектов типа мицелл, везикул, макромолекул растворимых ВМС, а также капель микроэмульсий широко применяются индикаторные красители. В частности, значение так называемой «кажущейся» константы диссоциации индикатора ( $K_a^a$ ), связанного поверхностью частиц «псевдофазы», несет в себе значительную информацию о свойствах последней. Значение рН непрерывной (водной) фазы, являющейся дисперсионной средой, определяют при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по водным стандартам, а отношение концентраций сопряженных форм индикатора измеряют спектрофотометрически. Подобные проверки проводились нами ранее [1] на примере индикатора бромтимолового синего ( $HВ^- \rightleftharpoons В^{2-} + H^+$ ), наиболее гидрофобного среди стандартной серии сульфоталеиновых красителей. Для получения более полной картины мы решили продолжить это исследование. Эти данные позволяют оценить, насколько влияет индивидуальность микроэмульсий на положение кислотно-основного равновесия индикатора.

Как и ранее, для решения поставленной задачи мы использовали неионные ПАВ, гидрофильная часть которых представляет собой оксиэтиленовые цепочки. Полное связывание обеих сопряженных форм — желтого моноаниона  $HВ^-$  и синего дианиона  $В^{2-}$  — подтверждается анализом спектров этих форм, в частности, изменением их по сравнению со спектрами в воде, а также исследованием зависимости  $pK_a^a = -\lg K_a^a$  от суммарной объемной доли органического компонента,  $\phi$ . Наиболее вероятным местом локализации

анионов красителя представляется область поверхности микрокапель, где гидрофильные оксиэтиленовые цепочки ПАВ чередуются с молекулами спирта, ориентированными в сторону водной фазы. Для исследований были выбраны боратные буферные растворы. Природа буферного раствора оказывает, как известно, ограниченное влияние — для одной из микроэмульсий было показано, что при  $\varphi = 1.3\%$  и ионной силе 0.05 моль/л в фосфатных, боратных и диэтилентриаминных буферных растворах значения  $pK_a^a$  бромтимолового синего варьируют в пределах 0.13 единиц [1].

Исходные микроэмульсии на основе неионных ПАВ приготавливались смешением 14.65 г ПАВ с 5.1 мл спирта, затем в смеси растворяли 2 мл углеводорода и добавляли 11.85 мл воды. Рабочие растворы получали разбавлением исходного, а значения  $\varphi$  рассчитывали с учетом содержания воды в исходной микроэмульсии. Исследование проводилось при фиксированном значении  $\varphi$  (1.3%) и ионной силе буферных растворов 0.05 моль/л (боратный буфер + NaCl). Рабочие концентрации индикатора были порядка  $10^{-5}$  моль/л, при определении значений индикаторного отношения использовалась область длин волн вблизи максимума полосы поглощения иона  $B^{2-}$ . В качестве углеводородов использованы н-гексан, н-гептан, н-октан, н-додекан, циклогексан, бензол и толуол, в качестве неионных ПАВ — Бридж 35, Тритон X 100, Тритон X 305, Твин 80 и Твин 40, а в качестве спиртов — бутанол-1, пентанол-1, циклогексанол. Результаты представлены в табл.1.

**Таблица 1.** Влияние природы компонентов микроэмульсии на значения  $pK_a^a$  бромтимолового синего ( $\varphi = 1.3\%$ , ионная сила 0.05 моль/л; 25 °С)

ПАВ	Углеводород	Спирт	$pK_a^a$ бромтимолового синего
Твин 80	н-гексан	бутанол-1	$9.61 \pm 0.01$ [1]
Твин 80	н-гексан	циклогексанол	$9.33 \pm 0.02$
Твин 80	циклогексан	циклогексанол	$9.36 \pm 0.04$
Твин 80	бензол	циклогексанол	$9.31 \pm 0.01$
Твин 80	бензол	бутанол-1	$9.52 \pm 0.01$
Твин 80	толуол	бутанол-1	$9.28 \pm 0.01$
Твин 80	н-додекан	бутанол-1	$9.49 \pm 0.02$
Твин 80	н-додекан	пентанол-1	$9.46 \pm 0.02$
Твин 80	н-октан	пентанол-1	$9.58 \pm 0.03$ [1]
Твин 80	н-гексан	пентанол-1	$9.40 \pm 0.01$ [1]
ТХ – 100	н-гексан	пентанол-1	$9.14 \pm 0.01$ [1]
ТХ – 305	н-гексан	пентанол-1	$9.05 \pm 0.01$ [1]

Пополнив таким образом имевшиеся ранее данные новыми результатами (табл.1), мы можем теперь констатировать, что в 16 различных микроэмульсиях при  $\varphi = 1.3\%$  и ионной силе водной фазы 0.05 моль/л значения  $pK_a^a$  бромтимолового синего варьируют от 9.05 до 9.61.

В целом наибольшее влияние на значения  $pK_a^a$  оказывает природа ПАВ, хотя четких корреляций с числами ГЛБ ПАВ не наблюдается. Практически такое же варьирование значений  $pK_a^a$  бромтимолового синего наблюдается в мицеллах неионных ПАВ различного строения [2]. Вероятно, подобные различия не должны считаться неожиданными при дальнейших исследованиях ультрамикрорегетерогенных систем рассматриваемого типа, и должны быть учтены при сопоставлении данных, полученных различными авторами в микроэмульсиях различного состава.

Несколько иной смысл придает подобным исследованиям применение ионных ПАВ. В самом деле, в случае катионных и анионных ПАВ при не слишком высокой ионной силе объемной фазы заряд поверхности обусловил бы соответственно понижение и повышение значений  $pK_a^a$  по сравнению со значениями в неионной системе, в соответствии с известным соотношением, вытекающим из простой электростатической модели:

$$pK_a^a = pK_a^i + \lg \frac{f_B^m}{f_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT} \quad (1)$$

Здесь  $pK_a^i$  – «внутреннее» (intrinsic) значение, характеризующее кислотную диссоциацию данного индикатора в псевдофазе независимо от заряда ее поверхности,  $\Psi$  – потенциал слоя Штерна,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $f_B^m$  и  $f_{HB}^m$  – концентрационные коэффициенты активности соответствующих форм, связанных дисперсной фазой. Эти параметры отражают влияние ионной силы непрерывной фазы на энергетическое состояние ионов бромтимолового синего на поверхности микрокапель. Значение  $pK_a^i$  связано с термодинамическим значением  $pK_a$  в воде,  $pK_a^w$ , соотношением  $pK_a^i = pK_a^w + \lg(\gamma_B/\gamma_{HB})$ , где  $\gamma_B$  и  $\gamma_{HB}$  – коэффициенты активности переноса соответствующих форм индикатора из бесконечно разбавленного раствора в воде в псевдофазу.

Положительный заряд поверхности микрокапли обуславливает снижение значения  $pK_a^a$ . В самом деле, при ионной силе 0.05 моль/л при переходе от микроэмульсий неионного ПАВ – н-гексан – пентанол-1 к «катионной» микроэмульсии с тем же углеводородом и спиртом (фосфатные буферные растворы + NaCl) значение  $pK_a^a$  снижается на 2.42–2.77 единиц (табл.2). При приготовлении исходной микроэмульсии на основе катионного ПАВ 0.0045 моля цетилпиридиний хлорида смешивали с 2.3 мл спирта, 0.64 мл н-гексана и добавляли 5.5 мл воды [3]. Разбавлением этой микроэмульсии водой получали рабочие смеси.

В качестве  $pK_a^i$  многие авторы рекомендуют использовать значение  $pK_a^a$  в мицеллах неионных ПАВ. Если, по аналогии, в данном случае использовать значение  $pK_a^a$  в микроэмульсиях на основе неионного ПАВ, то естественно возникает проблема выбора последнего (табл.1). Варьирование значения  $pK_a^i$  в пределах от 9.05 до 9.61 (см. выше) приводит к оценкам  $\Psi$  от 143 до 176 мВ. Если выбрать значение  $pK_a^a = 9.20$  (среднее из трех значений, полученных в системах с н-гексаном и пентанолом-1), то получаем оценку  $\Psi = 152$  мВ для положительно заряженной поверхности, при ионной силе 0.05 моль/л. Следует, однако, заметить, что условным является не только такой выбор трех из 16 исследованных микроэмульсий на основе неионных ПАВ, но и само по себе моделирование значения  $pK_a^i$  в катионных микроэмульсиях значением  $pK_a^i$  в неионных системах, вследствие существенно различного строения гидрофильных частей соответствующих ПАВ, а, следовательно, и поверхностей соответствующих микрокапель.

**Таблица 2.** Значения  $pK_a^a$  бромтимолового синего в микроэмульсии цетилпиридиний хлорид – гексан – пентанол-1 ( $\varphi = 1.3\%$ , 25 °С)

Ионная сила, моль/л	$pK_a^a$
0.05	$6.63 \pm 0.07$
0.20	$7.03 \pm 0.02$
0.50	$7.32 \pm 0.02$

В мицеллах цетилпиридиний хлорида при ионной силе 0.05 моль/л (буферный раствор + KCl)  $pK_a^a = 6.36$  [4]. Различие можно, вероятно, объяснить некоторым «разбавлением» поверхностного заряда молекулами пентанола-1 в случае микроэмульсий. Соотношение «катионное ПАВ : спирт» в системе в целом составляет 1:4.7, однако пентанол-1 растворим не только в воде, но и (в гораздо большей степени) в углеводородном ядре. Кривизна капель микроэмульсий, как известно, примерно на порядок ниже, чем у сферических мицелл. Из общеизвестных соотношений теории плоского двойного электрического слоя вытекает следующее выражение, связывающее значение  $\Psi$  (мВ) с поверхностной плотностью заряда,  $q_s$  (выраженной в виде числа элементарных зарядов на квадратный ангстрем) и концентрацией электролита в объемной фазе,  $c$  (моль/л) при 25 °С:

$$\Psi = 51.36 \operatorname{arcsinh}[137q_s(c)^{-1/2}]. \quad (2)$$

С другой стороны, справедливо следующее выражение, связывающее  $q_s$  с «молекулярными площадками» ПАВ ( $S_+$ ) и спирта ( $S_0$ ), с молярной долей ПАВ на поверхности микрокапель ( $y$ ), а также с величиной  $\alpha$  – степенью диссоциации катионного ПАВ на поверхности  $[(C_{16}H_{33}NC_5H_5^+Cl^-)]_m \rightleftharpoons (C_{16}H_{33}NC_5H_5^+)_m + (Cl^-)_w$ :

$$q_s = \frac{\alpha}{S_+ + (y^{-1} - 1)S_0}. \quad (3)$$

Таким образом, легко получить следующее выражение, связывающее  $pK_a^a$  с  $y$ :

$$pK_a^a = pK_a^i - 0.8686 \cdot \operatorname{arcsinh} \frac{137\alpha}{c^{1/2} [S_+ + (y^{-1} - 1)S_0]}. \quad (4)$$

Принимая  $\alpha$  равным 0.3 (см. ниже), а  $S_+$  и  $S_0$  – 60 и 25 ( $\text{Å}^2$ ), соответственно, и считая, что различие значений  $pK_a^a$  в микроэмульсиях и мицеллах катионного ПАВ (0.27) полностью обусловлено «разбавлением» поверхностного заряда, получаем оценку  $y = 0.29$ . Это значение соответствует соотношению ПАВ : спирт = 1 : 2.45, что можно согласовать с общим соотношением 1 : 4.7, если считать, что часть спирта растворяется как в воде, так и в ядре микрокапель.

Оценку  $\alpha$  можно получить, исследуя экранирование поверхностного заряда «поддерживающим» (фоновым) электролитом. Повышение  $pK_a^a$  на 0.69 единиц при увеличении ионной силы в 10 раз (табл.2) примерно соответствует угловому коэффициенту  $b = 0.73$  для зависимости  $pK_a^a$  от  $\lg[Cl^-]$  для бромфенолового синего в мицеллярных растворах катионных ПАВ [2]. Как известно,  $\alpha$  с хорошей точностью можно приравнять величине  $1 - b$ .

В случае микроэмульсий на основе неионных ПАВ солевые эффекты менее значительны и имеют в случае бромтимолового синего противоположную направленность: в диапазоне  $\varphi$  от 1.3% до 12.9% увеличение ионной силы от 0.05 до 0.5 моль/л (NaCl) приводит к снижению  $pK_a^a$  на 0.36 единиц [1]. Такой характер носят «традиционные» солевые эффекты в воде и в водно-органических смесях. Вероятно, имеет место проникновение ионов соли в гидрофильную поверхностную область микрокапель, представляющую собой смесь оксиэтиленовых цепочек неионных ПАВ с молекулами воды. В то же время, в случае ионных систем с катионными ПАВ (например, мицелл) солевые эффекты в рамках электростатической модели принято сводить главным образом к экранированию поверхностного заряда, а в терминах теории псевдофазного ионного обмена – к обмену ионов  $OH^-$  в области Штерна на анионы соли (в данном случае – ионы  $Cl^-$ ). Оба подхода дают

в конечном счете сходные выражения, предсказывающие рост  $pK_a^a$  с увеличением ионной силы.

Бромтимоловый синий часто применяется для тестирования отрицательно заряженных межфазных поверхностей, в частности, при изучении фосфолипидных мембран [5,6], а также и микроэмульсий [7]. Однако в таких системах возможно иногда и неполное связывание индикатора, особенно его дианионной (синей) формы  $B^{2-}$ , как это показано нами на примере мицеллярных растворов додецилсульфата натрия, даже при высокой ионной силе и в присутствии пентанола-1 [8]. Все же для полноты картины нами были также оценены значения  $pK_a^a$  в микроэмульсии на основе анионного ПАВ. 0.25 г додецилсульфата натрия смешивали с 0.61 мл пентанола-1, 0.33 мл бензола и 4 мл воды [9], а рабочие растворы получали разбавлением этой исходной микроэмульсии. Использовались буферные системы: бора + HCl, ионная сила поддерживалась добавками NaCl. При  $\varphi=1.3\%$  в системе додецилсульфат натрия – пентанол-1 – бензол при ионной силе буферных растворов 0.05 моль/л нами определено значение  $pK_a^a = 8.50 \pm 0.06$ , а при  $\varphi=12.9\%$   $pK_a^a = 9.3 \pm 0.2$ . Эти данные вполне типичны для неполного связывания индикатора, и оценка значения  $pK_a^a$ , экстраполированного на полное связывание, требует специального исследования.

#### Литература

1. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Тычина О.Н. Журн. общей химии. 2000. Т.70. Вып.2. С.1963-1971.
2. Мчедлов-Петросян Н.О. Дисс. ... соиск. докт. хим. наук. Харьков, 1992.
3. Letts K., Maskay R.A. Inorg. Chem. 1975. Vol.14. No.12. P.2990-2993.
4. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Журн. общей химии. 1990. Т.60. Вып.4. С.900-911.
5. Gorbenko G.P., Mchedlov-Petrossyan N.O., Chernaya T.A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. Vol.94. No.15. P.2117-2125.
6. Gorbenko G.P., Mchedlov-Petrossyan N.O. Functional Materials. 1999. V.6. No.4 P.749-751.
7. Штыкова Л.С. Автореф. .... соиск. канд. хим. наук. Саратов, 2001.
8. Mchedlov-Petrossyan N.O., Timiy A.V., Vodolazkaya N.A. J. Molecular Liquids. 2000. V.87. No.1. P.75-84.
9. Berthod A., Saliba C. Analusis. 1986. P.414-420.

Поступила в редакцию 27 сентября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). N.O.Mchedlov-Petrossyan, Yu.V.Isaenko. The influence of the chemical nature of microemulsion components on the apparent dissociation constant of the indicator bound to microdroplets.

The apparent  $pK_a^a$  values of bromothymol blue dissociation ( $HB^- \rightleftharpoons B^{2-} + H^+$ ) in direct microemulsions at volume fraction of the dispersed (organic) pseudophase 1.3 % and ionic strength of the bulk (aqueous) phase 0.05 mol/l vary within 0.6 units (9.05 to 9.61) along with variations of hydrocarbon, alcohol and nonionic surfactant (7, 3 and 5 compounds, respectively; 16 combinations as a whole). The nature of the nonionic surfactant displays somewhat stronger influence compared with other components. In microemulsions stabilized by means of a cationic surfactant cetylpyridinium chloride, an expressed decrease in  $pK_a^a$  is observed (2.4-2.8 units). The character of salt effects in microemulsions of both types is discussed.