

УДК 544.773.3

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ  
МИКРОЭМУЛЬСИЙ ВОДА—ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ—ТРИЭТАНОЛАМИН—  
1-ПЕНТАНОЛ—1,1,2,2-ТЕТРАФТОРДИБРОМЭТАН****Д.В. Батов<sup>1,2</sup>, В.Н. Карцев<sup>3</sup>, С.Н. Штыков<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*

E-mail: bdv@dsn.ru

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия*<sup>3</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия**Статья поступила 27 марта 2014 г.*

Получены микроэмульсии вода—додецилсульфат натрия—триэтанолламин—1-пентанол—1,1,2,2-тетрафтордидибромэтан пяти составов с различным соотношением вода—углеводород при постоянном суммарном содержании ПАВ+ко-ПАВ ~ 22 мас.% и измерены их удельная изобарная теплоемкость и удельная электропроводность. Проанализированы температурные и концентрационные зависимости указанных свойств микроэмульсий, которые интерпретированы с позиций структурных изменений в пятикомпонентной системе.

**Ключевые слова:** микроэмульсии, электропроводность, изобарная теплоемкость, температурные и концентрационные зависимости.

**ВВЕДЕНИЕ**

Дифильная природа молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет им растворяться одновременно в воде и большом числе полярных и неполярных неводных растворителей (масло), которые, благодаря ПАВ, приобретают уникальную способность неограниченного смешивания с водой. Одним из следствий этого является самопроизвольное образование микроэмульсий, содержащих в основном растворителе наноразмерные домены воды или масла, разделенные монослоем ПАВ [ 1 ]. Фазовые диаграммы систем вода—ПАВ—масло демонстрируют большое разнообразие структур микроэмульсий, условия взаимной инверсии структур вода/масло (в/м) и масло/вода (м/в), образование промежуточных биконтинуальных структур, а также влияние на эти структуры температуры, добавок электролитов, других растворителей или ПАВ, а также длины углеводородного радикала ПАВ. Многообразие структур и свойств микроэмульсий является основой их широкого применения в промышленности, добыче нефти, смазочных материалах, моющих средствах, косметике, агрохимии, пищевой химии [ 1—3 ], фармацевтике [ 4 ], в качестве средства доставки лекарств [ 5 ], синтезе наночастиц с заданными размерами [ 6 ], химическом анализе [ 7 ], методах разделения и концентрирования веществ [ 7, 8 ] и даже пожаротушении [ 9 ]. Особый интерес вызывают четырех- и пятикомпонентные микроэмульсии, в состав которых входят галогенуглеводороды, придающие им негорючие свойства и обеспечивающие безопасность применения в различных областях промышленности и в качестве средств очистки поверхности.

Известен ряд работ по изучению структуры и физико-химических свойств трех- [ 10 ], четырех- [ 11 ] и пятикомпонентных [ 12 ] микроэмульсий, содержащих галогенуглеводороды. Например, получены полные фазовые диаграммы тройных микроэмульсий вода—ПАВ—

хлороформ, где в качестве эмульгаторов использовали анионное — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), катионные — бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и хлорид цетилпиридиния (ЦПХ) и неионогенное ПАВ — тритон X-100 (ТХ-100) [ 10 ]. Из приведенных авторами фазовых диаграмм следует, что однофазные системы являются микроэмульсиями либо м/в, либо в/м, причем они существуют в довольно узком концентрационном интервале соотношений вода—масло и ПАВ. При больших концентрациях ПАВ образуются вязкие жидкокристаллические системы или гели. Наиболее перспективной может быть смесь вода—ЦТАБ—хлороформ, в которой однофазный раствор образуется при содержании ЦТАБ ~25 мас.% в широком интервале соотношений вода—хлороформ. Рассмотрена также термодинамика диспергирования воды и хлороформа в соответствующих растворах ПАВ. Изучение электропроводности и вязкости микроэмульсий вода—додецилсульфат натрия—1-пентанол—*n*-октан—хлороформ при широком варьировании соотношения воды и масла позволило выяснить области существования глобулярных структур (в/м, м/в) и биконтинуальной структуры, границы перехода между ними, а также показать, что структурные превращения не сопровождаются макроскопическим разделением фаз [ 12 ].

Ранее нами впервые получены пятикомпонентные микроэмульсии вода—додецилсульфат натрия—триэтаноламин—1-пентанол—1,1,2,2-тетрафтордибромэтан с различным соотношением вода—галогенуглеводород и содержанием ПАВ+ко-ПАВ ~22 мас.% [ 13, 14 ]. Показано, что полученные смеси являются негорючими жидкостями и при стандартных условиях относятся к микроэмульсиям типа "масло в воде". Целью настоящей работы явилось выяснение максимального интервала концентраций воды и галогенуглеводорода, в котором могут существовать такие однофазные на макроуровне пятикомпонентные микроэмульсии, а также характеристика структурных изменений в микроэмульсиях при изменении их состава и температуры методами калориметрии и электропроводности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления микроэмульсий использовали бидистиллированную воду (удельная электропроводность  $1 \times 10^{-5}$  См/см), додецилсульфат натрия (ДДС) фирмы "Amresco", квалификации Biotechnology Grade (более 98 % основного вещества), 1-пентанол квалификации ХЧ и триэтаноламин (ТЭА) квалификации Ч без дополнительной очистки. Содержание воды в 1-пентаноле и триэтанолаmine, полученное титрованием реактивом Фишера, составило, 1,3 и 2,7 мас.% соответственно, и учитывалось при приготовлении микроэмульсий. Микроэмульсии готовили добавлением компонентов в порядке, указанном в таблице, при энергичном встряхивании сосуда.

Пентанол добавляли в два приема: сначала его основную часть вливали в водный раствор ДДС и ТЭА, а оставшуюся часть добавляли после внесения  $C_2Br_2F_4$  до исчезновения фазового

Состав микроэмульсий вода—додецилсульфат натрия—триэтаноламин—1-пентанол—1,1,2,2-тетрафтордибромэтан (мас.%)

МЭ	ДДС	H <sub>2</sub> O	ТЭА	Рe <sup>n</sup> ОН	C <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
МЭ-1	8,37	11,94 (15,28)	7,37	6,12	66,20 (84,72)
МЭ-2	8,43	19,81 (25,34)	7,25	6,13	58,38 (74,66)
МЭ-3	8,41	28,14 (36,15)	7,55	6,22	49,69 (63,85)
МЭ-4	8,29	38,44 (49,36)	7,66	6,16	39,44 (50,64)
МЭ-5	7,08	48,81 (62,26)	7,42	7,10	29,59 (37,74)

Примечание. В скобках приведены приведенные массовые проценты, рассчитанные по формуле  $\omega_{пр, H_2O} = \frac{100 \cdot \omega_{H_2O}}{\omega_{H_2O} + \omega_{C_2F_4Br_2}}$ , где  $\omega_{H_2O}$

и  $\omega_{C_2F_4Br_2}$  — массовые проценты компонентов в микроэмульсии.

разделения и образования прозрачного раствора. Триэтаноламин в полученных микроэмульсиях выступает, по-видимому, в роли гидротропного соединения.

Визуальное наблюдение микроэмульсий в течение 12 мес. показало, что все пять микроэмульсионных систем сохраняют макрооднородность, т.е. разделения фаз в интервале температур 15—50 °С не происходило. Ниже 12 °С системы заметно мутнели и их вязкость увеличивалась. Микроэмульсии хранили в стеклянных колбах с двумя пришлифованными пробками.

Изобарную удельную теплоемкость микроэмульсий измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1. Максимальная погрешность измерений теплоемкости не превышала 2,5 %. Установка для измерения электропроводности состояла из моста переменного тока LCR-817 фирмы Instek и кондуктометрической ячейки оригинальной конструкции с плоскими, параллельными электродами из листовой платины, имеющими форму круга и покрытыми платиновой чернью. Измерение сопротивления растворов проводили при частоте 1000 Гц. Калибровку ячейки выполняли по 0,1 М раствору хлорида калия фирмы Radelkis при 298,15 К. Максимальная погрешность определения удельной электропроводности не превышала 0,1 %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами гомогенные на макроуровне системы, не находящиеся в контакте ни с водной, ни с углеводородной макрофазами, относят к однофазным микроэмульсиям вида IV по классификации Винзора [ 1, 15 ]. Тип микроэмульсии на качественном уровне (в/м или м/в) при комнатной температуре (~23 °С) определяли по предложенному в работе [ 16 ] и использованному авторами [ 17 ] методу. Для этого помещали каплю микроэмульсии в пробирку с водой. Во всех случаях капли микроэмульсий МЭ-3, МЭ-4 и МЭ-5, опускаясь ко дну пробирки, равномерно распределялись в объеме воды без перемешивания. Такое поведение позволило в первом приближении отнести эти микроэмульсии при комнатной температуре к типу м/в, хотя такое поведение возможно и для биконтинуальной структуры. Капля микроэмульсии МЭ-2 хуже распределялась в воде, а капля микроэмульсии МЭ-1, опускаясь ко дну пробирки, плохо распределялась в объеме воды. Такой результат в первом приближении свидетельствует, что микроэмульсия МЭ-1 при стандартных условиях относятся к типу в/м.

Для получения дополнительных сведений о структуре микроэмульсий были определены концентрационные и температурные зависимости их удельной электропроводности и удельной изобарной теплоемкости. Электропроводность наиболее часто используется для исследования структурных изменений в мицеллярных растворах ПАВ и микроэмульсиях [ 18, 19 ], например, определения критической концентрации мицеллообразования ПАВ [ 20 ], порога перколяции в микроэмульсиях типа в/м [ 18, 21—24 ]. Следует отметить, что кроме электропроводности изменение структуры микроэмульсий обычно сопровождается резким изменением вязкости [ 17, 18, 23 ], некоторых объемных свойств, температурного коэффициента внутреннего давления [ 24—26 ] и оптических [ 27 ] свойств микроэмульсий. В то же время многие термодинамические характеристики, такие как энтальпия образования микроэмульсий, оказываются, как правило, нечувствительными к структурным изменениям [ 28, 29 ]. При этом известно, что теплоемкость также является важным свойством, характеризующим структурные особенности и изменения в состоянии многокомпонентной жидкофазной системы [ 1 ].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности микроэмульсий при различных температурах. Видно, что по мере увеличения концентрации воды в ряду МЭ-1 → МЭ-5 удельная электропроводность растет, что согласуется с известными данными [ 17, 23 ] и связано с увеличением доли доменов воды в микроэмульсии. Небольшое отличие зависимости на рис. 1 от зависимостей в работах [ 17, 23 ] состоит в смещении примерно на 10 мас.% в большую сторону интервала концентраций воды, в котором наблюдается наибольший рост удельной электропроводности. Обычно скачок происходит в интервале 10—20 мас.% воды, а у нас в интервале 15—30 мас.% (области МЭ-1 и МЭ-2), что связано, возможно, с использованием более гидрофобного галогенуглеводорода. Примеры такого смещения

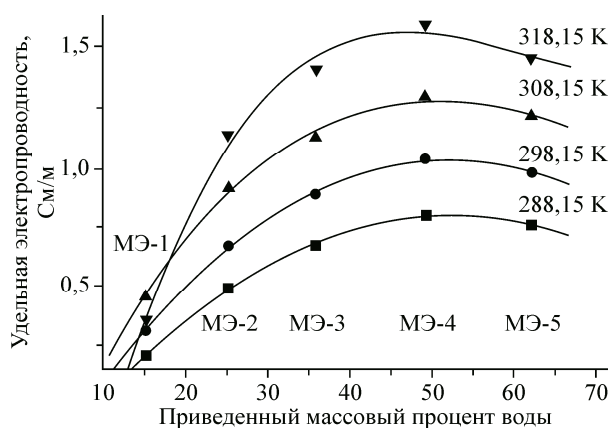


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности микроэмульсий вода—додецилсульфат натрия—триэтанолламин—1-пентанол—1,1,2,2-тетрафтордибромэтан от состава при различных температурах

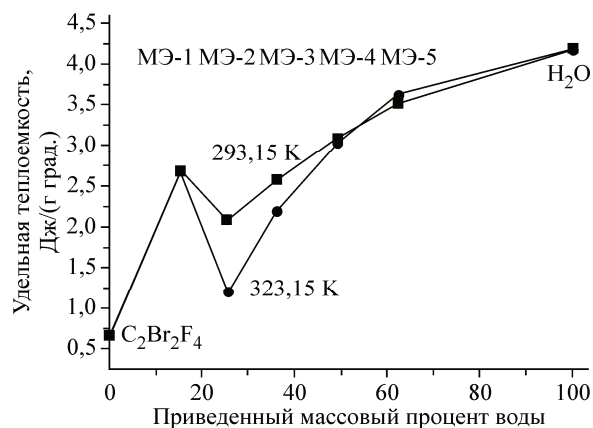


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной теплоемкости микроэмульсий вода—додецилсульфат натрия—триэтанолламин—1-пентанол—1,1,2,2-тетрафтордибромэтан от состава при различных температурах

порога перколяции имеются и в других работах [30]. Далее, в области существования МЭ-3 при всех температурах на зависимости наблюдается изменение угла ее наклона и для МЭ-4 удельная электропроводность достигает максимума. Согласно литературным данным, эта область свойственна образованию биконтинуальной структуры, в которой водная фаза выше порога перколяции характеризуется наличием контактирующих "бесконечных" водных кластеров, обладающих достаточно высокой электрической проводимостью [1, 15, 17]. Начиная с состава, отвечающего МЭ-5, электропроводность немного понижается, вследствие начала перехода биконтинуальной структуры в микроэмульсию м/в и уменьшения концентрации противоионов в увеличивающемся объеме водной фазы [1].

На рис. 2 представлены результаты измерения изобарной удельной теплоемкости микроэмульсий в зависимости от их состава. Видно, что для микроэмульсии МЭ-2 при обеих температурах характерен четко выраженный излом, характеризующий перколяционный переход от микроэмульсии в/м к биконтинуальной структуре, что соответствует изменению угла наклона для электропроводности (см. рис. 1). Для более высокой температуры этот излом выражен сильнее. Видно также, что при температуре 293 К переход от МЭ-2 к МЭ-5 сопровождается монотонным и практически линейным изменением  $c_p$  микроэмульсий, что не позволяет видеть второй структурный переход от биконтинуальной структуры к микроэмульсии м/в. В то же время при 323 К зависимость в интервале МЭ-2—МЭ-5 не является линейной и небольшое изменение угла наклона при переходе от МЭ-4 к МЭ-5 может быть интерпретировано как появление водонепрерывной фазы микроэмульсии м/в.

Анализ температурных зависимостей удельной электропроводности, представленных на рис. 3, показывает, что в ряду от МЭ-2 до МЭ-5 они все практически линейны, а для МЭ-1 эта зависимость отличается тем, что имеет небольшой максимум в области 308 К. Этот факт согласуется с аномально высокой удельной теплоемкостью микроэмульсии МЭ-1 по сравнению теплоемкостью самого галогенуглеводорода и МЭ-2 (см. рис. 2), что связано, по-видимому, с существенными структурными перестройками в масленепрерывной макрофазе в присутствии водных глобулярных наноразмерных доменов. Объяснение этого факта требует дальнейших исследований. Рассмотренные зависимости позволяют предположить наличие биконтинуальной структуры для двух микроэмульсий МЭ-3—МЭ-4 в интервале температур  $\sim(15-40)^\circ\text{C}$  и для микроэмульсии МЭ-2 при стандартных условиях.

Рассмотрим более подробно влияние температуры на удельную теплоемкость микроэмульсий. Результаты измерения удельной изобарной теплоемкости микроэмульсий в интервале температур от 15 до 70 °С представлены на рис. 4. Видно, что удельная теплоемкость микроэмуль-

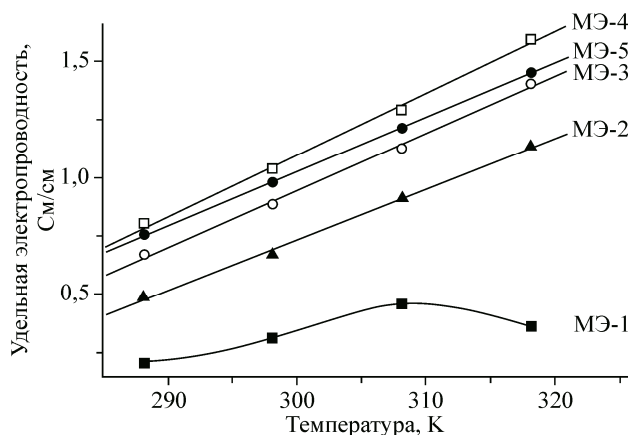


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности микроэмульсий вода—додецилсульфат натрия—триэтаноламин—1-пентанол—1,1,2,2-тетрафтордибромэтан. Символы — эксперимент. Линии для микроэмульсий МЭ-2, МЭ-3, МЭ-4, МЭ-5 — аппроксимация линейной зависимостью, для МЭ-1 — сплайн

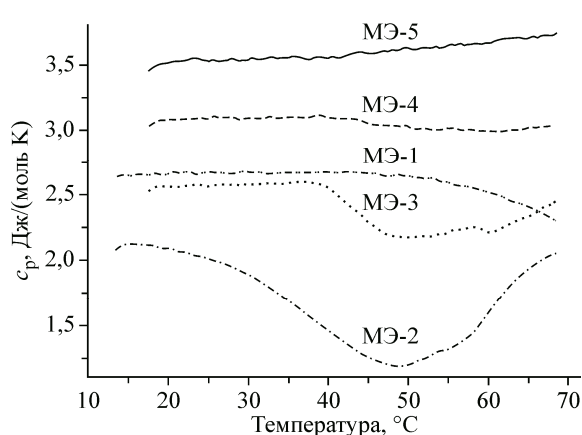


Рис. 4. Температурные зависимости удельных изобарных теплоемкостей микроэмульсий (каждая линия содержит более 100 экспериментальных точек с шагом 0,5°)

сий МЭ-3—МЭ-5, содержащих от 28 до 49 % воды, в интервале 15—40 °С практически не изменяется. Это может указывать на отсутствие в этом температурном интервале фазовых переходов и резких структурных изменений в системах, т.е. сохранении, например для МЭ-3 и МЭ-4, биконтинуальной микроструктуры. В интервале температур 40—70 °С теплоемкость МЭ-5 с максимальным содержанием воды незначительно, но монотонно увеличивается, что характерно для водных сред, и согласуется с предположением о существовании водонепрерывной микроэмульсии м/в.

Температурная зависимость микроэмульсий МЭ-3 и МЭ-4, содержащих от 28 до 38 % воды, проходит через минимум примерно в области 50 °С. Резкое снижение теплоемкости МЭ-2, содержащей ~20 % воды, начинается уже в районе 20 °С, и это аномальное поведение согласуется с результатами концентрационных зависимостей удельной электропроводности и теплоемкости (см. рис. 1 и 2). Наблюдаемые эффекты могут быть связаны, вероятно, с существенным изменением структуры микроэмульсии при уменьшении количества воды, а именно: с изменением степени и характера агрегации микрофаз при переходе от микроэмульсии типа "вода в масле" к биконтинуальной структуре. Обоснованность сделанного вывода можно подтвердить следующими фактами. Многочисленные литературные данные свидетельствуют, что повышение температуры способствует изменению кривизны слоев ПАВ и указанным структурным превращениям в микроэмульсиях [1]. Большинство таких сведений относится к микроэмульсиям на основе неионогенных ПАВ и объясняется уменьшением гидрофильности ПАВ при повышении температуры. Вполне вероятно, что аналогичные процессы могут протекать и в исследованной в настоящей работе пятикомпонентной системе на основе ДДС и галогенуглеводорода. Следует отметить также, что с уменьшением содержания воды в микроэмульсии указанные структурные изменения происходят при более низкой температуре. Таким образом, происходит последовательная смена вида температурных зависимостей теплоемкости микроэмульсий. Как указывалось выше, микроэмульсия МЭ-1 при стандартных условиях относится к типу в/м и, следовательно, с повышением температуры структурных изменений в ней не происходит.

Таким образом, проведенное исследование теплоемкости и электропроводности микроэмульсий показало, что в них возможны все три типа микроэмульсий, однако реализовать однофазную микроэмульсию с низким содержанием воды (<11 мас.%) не удалось из-за разделения фаз. При соотношении  $\omega(\text{H}_2\text{O}):\omega(\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4)$  от приблизительно 1:2 до 2:1 изученные микро-



эмульсионные системы при стандартных условиях характеризуются, вероятно, биконтинуальной структурой с плавным переходом без разделения фаз к структуре масло/вода. Повышение температуры до 50 °С вызывает структурный переход биконтинуальной микроэмульсии с наибольшим содержанием тетрафтордибромэтана в направлении образования микроэмульсии типа "вода в масле". Другим выводом из данной работы может быть констатация того, что как концентрационная, так и температурная зависимость удельной изобарной теплоемкости может служить индикатором структурных изменений в микроэмульсиях. Особенно четкие изменения на этих зависимостях наблюдаются при повышенных температурах.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 12-03-00450а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: пер. с англ. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2007.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб.: Профессия, 2004.
3. Paul B.K., Moulik S.P. // *Curr. Sci.* – 2001. – **80**, N 8. – P. 990.
4. Grampurohit N., Ravikumar P., Mallya R. // *Indian J. Pharm. Educ. Res.* – 2011. – **45**, N 1. – P. 100.
5. Gupta S., Moulik S.P. // *J. Pharm. Sci.* – 2008. – **97**, N 1. – P. 22.
6. Lin J.-C., Lee C.-P., Ho K.-C. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – **22**, N 4. – P. 1270.
7. Shtykov S.N. // *J. Anal. Chem.* – 2002. – **57**, N 10. – P. 859.
8. Watarai H. // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – **780**. – P. 93.
9. Adiga Kayyani C. (Macon, GA, US). Microemulsion mists as fire suppression agents. [US Patent 7004261. Application Number: 10/117669. Publication Date: 02/28/2006. Filing Date: 04/05/2002.].
10. Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S.P. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – **187**. – P. 327.
11. Fletcher P.D.I., Galal M.F., Robinson B.H. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1985. – **81**. – P. 2053.
12. Синева А.В., Ермолатьев Д.С., Перцов А.В. // *Коллоид. журн.* – 2007. – **69**, № 1. – С. 96.
13. Батов Д.В., Мочалова Т.А., Петров А.В. // *Пожаровзрывобезопасность.* – 2012. – № 4. – С. 55.
14. Batov D.V., Kartsev V.N., Shtykov S.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – **85**, N 12. – P. 1905.
15. Moulik S.P., Paul B.K. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1998. – **78**. – P. 99.
16. Шерман Ф. Эмульсии / Пер. с англ. под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972.
17. Синева А.В., Ермолатьев Д.С., Перцов А.В. // *Коллоид. журн.* – 2007. – **69**, № 1. – С. 96.
18. Li X., Lin E., Zhao G., Xiao T. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – **184**. – P. 20.
19. Gunaseelan K., Umlong I.M., Mukhim T., Ismail K. // *Langmuir.* – 2003. – **19**, N 18. – P. 7276.
20. Логонова Л.П., Бойченко А.П., Галат М.Н., Куак Нгуен Кхань Нгуен, Камнева Н.Н., Варченко В.В. // *Вісник Харків. нац. унів. Хімія.* – 2010. – № 895. Вип. 18(41). – С. 47.
21. Dasilva-Carvalho J., Garcia-Rio L., Gómez-Díaz D., Mejuto Juan C., Navaza José M. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – **50**, N 2. – P. 529.
22. Зуев Ю.Ф., Вылегжанина Н.Н., Хамидуллин Р.Н., Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. // *Журн. структур. химии.* – 2005. – **46**, Прилож. – С. S88.
23. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // *Коллоид. журн.* – 2003. – **65**, № 3. – С. 429.
24. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С. // *Коллоид. журн.* – 2005. – **67**, № 4. – С. 479.
25. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // *Коллоид. журн.* – 2000. – **62**, № 6. – С. 860.
26. Kartsev V.N., Shtykov S.N., Bogomolova I.V., Ryzhov I.P. // *J. Molec. Liq.* – 2008. – **145**, N 3. – P. 173.
27. Штыков С.Н., Мельников Г.В., Штыкова Л.С. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2003. – № 2. – С. 381.
28. Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С. // *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* – 2003. – **46**, № 7. – С. 7.
29. Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н. // *Журн. физ. химии.* – 2013. – **87**, № 3. – С. 382.
30. Mo Ch., Zhong M., Zhong Q. // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – **493**. – P. 100.