

УДК 54.04:542.93:546.33

[https://doi.org/10.52058/2786-6025-2024-13\(41\)-1031-1040](https://doi.org/10.52058/2786-6025-2024-13(41)-1031-1040)

Камінський Олександр Миколайович кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії, Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, <https://orcid.org/0000-0003-1971-8437>

ПРОЦЕСИ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ «НАТРІЙ ЛАУРИЛСУЛЬФАТ – ВОДА»

Анотація. Рідкі двохкомпонентні системи «ПАР-вода» здатні демонструвати багатофазову поведінку та різноманітні фізико-хімічні властивості, що дозволяє їх використовувати у різних сферах діяльності людини, наприклад у виробництві миючих засобів, обробки тканин, шкіри і лакофарбової продукції, фармацевтичній та харчовій промисловості тощо. Властивості систем на основі ПАР залежать від багатьох факторів, таких як: концентрація ПАР, хімічна природа ПАР, температура тощо. Синергічні взаємодії часто призводять до посилення міжфазної активності, мийної здатності та характеристик емульгування/розчинності.

У даній роботі досліджено фізико-хімічну взаємодію у рідкій двохкомпонентній системі « $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ». Для діапазону концентрацій ПАР у воді (0,2-5,0 %) розраховано критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ). Встановлено, що свого значення ККМ досягає для розчину, що містить 0,6 % натрій лаурилсульфату за температури 20 °С. Це означає, що за такої масової концентрації ПАР відбуваються процеси міцелоутворення.

Дослідженнями залежностей коефіцієнта в'язкості методами вискозиметрії від температури показано, що величина коефіцієнта в'язкості зменшується зі зростанням температури. Таку залежність можна пояснити підвищенням рухливості утворених систем у розчині.

За рівнянням Грунберга-Ніссана визначено, що величина міжмолекулярної взаємодії (міцелоутворення) між натрій лаурилсульфатом та водою за різних температур не однакова. Встановлено, що з підвищенням температури міжмолекулярна взаємодія зменшується, оскільки відбувається термічне руйнування утворених міцел у розчині.

Через розрахунок енергії активації визначено, що процес міцелоутворення при 20 °С відбувається за дифузійно-кінетичний механізм на що вказує величина енергії активації 25-30 кДж/моль. Виявлено, що за температури 45-60 °С енергія активації зменшується, що може бути пояснено термічним руйнуванням утворених міцел.

Ключові слова: двохкомпонентні системи, вода, натрій лаурилсульфат, критична концентрація міцелоутворення, рівняння Грунберга-Ніссана, метод сталагмометрії.

Kaminskyi Oleksandr Mykolaiovych Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), an associate professor, an associate professor of the Chemistry department, Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, <https://orcid.org/0000-0003-1971-8437>

PROCESSES OF MICELOFORMATION IN THE " SODIUM LAURYL SULPHATE - WATER" SYSTEM

Abstract. Liquid two-component systems "Surfactant-water" are capable of demonstrating multiphase behavior and various physicochemical properties, which allows them to be used in various areas of human activity, for example, in the production of detergents, processing of fabrics, leather and paints, pharmaceutical and food industries, etc. The properties of systems based on surfactants depend on many factors, such as: surfactant concentration, surfactant chemical nature, temperature, etc. Synergistic interactions often lead to increased interfacial activity, detergent ability and emulsification/solubility characteristics.

In this work, the physicochemical interaction in the liquid two-component system " $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ " was investigated. For the range of surfactant concentrations in water (0.2-5.0 %), the critical micelle concentration (CMC) was calculated. It was established that the CMC reaches its value for a solution containing 0.6 % sodium lauryl sulfate at a temperature of 20 °C. This means that at such a mass concentration of surfactant, micelle formation processes occur.

Studies of the dependence of the viscosity coefficient by viscometry methods on temperature have shown that the value of the viscosity coefficient decreases with increasing temperature. This dependence can be explained by an increase in the mobility of the formed systems in solution.

According to the Grunberg-Nissan equation, it was determined that the value of the intermolecular interaction (micelle formation) between sodium lauryl sulfate and water at different temperatures is not the same. It was established that with increasing temperature, the intermolecular interaction decreases, since thermal destruction of the formed micelles in solution occurs.

By calculating the activation energy, it was determined that the process of micelle formation at 20 °C occurs by a diffusion-kinetic mechanism, which is indicated by the activation energy of 25-30 kJ/mol. It was found that at a temperature of 45-60 °C the activation energy decreases, which can be explained by the thermal destruction of the formed micelles.

Keywords: two-component systems, water, sodium lauryl sulfate, critical concentration of micelle formation, Grunberg-Nissan equation, stalagmometry method.

Постановка проблеми. Використання фізико-хімічних методів дослідження систем «ПАР-вода» на сьогодишньому етапі розвитку різних галузей

промисловості є актуальною темою дослідження, оскільки такі системи застосовують у виробництві миючих засобів, обробки тканин, шкіри і лакофарбової продукції, а також у побутових цілях.

Так, як зазначають автори [1], двохкомпонентні або більше системи на основі поверхнево-активних речовин демонструють багатофазову поведінку та різноманітні фізико-хімічні властивості, що дозволяє їх використовувати у різних сферах діяльності людини. Властивості систем на основі ПАР залежать від багатьох факторів, таких як: концентрація ПАР, хімічна природа ПАР, температура тощо. Синергічні взаємодії часто призводять до посилення міжфазної активності, мийної здатності та характеристик емульгування/розчинності.

З іншого боку, вода, як універсальний розчинник, впливає на можливість піноутворення, що є важливим у технічних, побутових і харчових процесах..

Досить часто піноутворення відбувається тоді, коли концентрація ПАР у спінюваній рідині відповідає критичній концентрації міцелоутворення (ККМ). Поверхневий натяг розчинів ПАР різко зменшується з ростом їх концентрації аж до ККМ, а після підвищення концентрації ПАР змінюється мало. Коли ККМ досягає мінімального значення концентрації, вище якого подальше розчинення ПАР в рідині не призводить до помітного зниження поверхневого натягу [2].

Існують різні методи визначення ККМ, серед яких можна виділити: тензіометрію (різновидом якої є сталагмометрія), кондуктометрію, калориметрію та віскозиметрію [3-4]. Експериментальне визначення ККМ дозволяє передбачити утворення міцел у системах «ПАР-вода», що також сприяє можливості контролювати фізико-хімічні властивості таких систем та використовувати їх у тих чи інших процесах.

Натрій лаурилсульфат ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) – широко розповсюджена водорозчинна аніонна ПАР, що використовується в основному для виготовлення шампуней, миючих засобів тощо. Проте, останнім часом її застосування є досить обмеженим, оскільки ця поверхнево-активна речовина володіє потенційно токсичними властивостями для навколишнього середовища у широкому діапазоні концентрацій (0,004-3509 мг/л), при цьому водні організми потенційно піддаються більшому ризику впливу ПАР. Подальше накопичення натрій лаурилсульфату у водоймах може викликати зміни різноманітних процесів організмів та загальної екологічної рівноваги [5].

Однак, дослідження двохкомпонентних систем «натрій лаурилсульфат-вода» є актуальним завданням, вирішення якого дозволяє зрозуміти процеси міцелоутворення у подібних системах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Поверхнево-активні речовини володіють чіткою молекулярною структурою і можуть бути класифі-

ковані як амфіфільні сполуки, які поєднують у собі як гідрофобні, так і гідрофільні властивості [6]. Відповідно використання різних ПАР дозволяє керувати процесами міцелювання технологічно.

Так, у роботі [7] досліджено вплив комплексного складу шляхом поетапного додавання поверхнево-активної речовини (натрій лаурилсульфату, SDS) до розчину орто-толуїдинового синього (ТВО) у фосфатному буфері. Показано, що залежно від молярного співвідношення ПАР до барвника (S/D) спостерігаються три різні типи комплексів: I. Іонні пари, II. Преміцели і III. Міцели. У режимі іонних пар зменшення висоти мономерного піку барвника головним чином обумовлено розчинністю утворених іонних пар, тобто вищі концентрації барвника показують зниження при меншому співвідношенні S/D; однак мінімальна абсорбція за $\lambda = 632$ нм не залежить від концентрації барвника. У преміцелярній області ТВО демонструє типову метакроматичну поведінку, а співвідношення S/D, необхідне для преміцелярної агрегації, має аналогічну залежність від ТВО; при вищому вмісті ТВО для спостереження метакромазії необхідно нижче значення S/D. Показано, що зміна концентрації фосфатного буфера (0,1–10 ммоль/л за pH = 7) пригнічує передміцелярний стан системи завдяки підвищенню іонної сили.

Авторами у роботі [8] вивчено вплив поверхнево-активних речовин натрій лаурилсульфату (SLS) і Tween 80 на розчинність та поведінку співкристалів карбамазепін-нікотинаміду (CBZ–NIC). Розчинність співкристалу CBZ–NIC вивчено шляхом вимірювання евтектичних концентрацій препарату та співформеру. Еволюцію внутрішньої швидкості розчинення (IDR) співкристалу CBZ–NIC досліджено за допомогою системи розчинення та УФ-зображення під час розчинення. Показано, що SLS і Tween 80 мали незначний вплив на розчинність співкристалу CBZ–NIC, але вони мали абсолютно протилежний вплив на IDR співкристалу CBZ–NIC під час розчинення. Встановлено, що SLS значно збільшив IDR співкристала CBZ–NIC, тоді як Tween 80 знизив його IDR.8

Проте досить мало зустрічається робіт, що стосуються визначенню особливостей міцелювання у системі «вода-натрій лаурилсульфат» за різних температур, що стало актуальністю даного дослідження.

Мета статті – визначити критичну концентрацію міцелювання (ККМ) у двохкомпонентній системі «натрій лаурилсульфат-вода» сталагмометричним методом; вивчити залежності коефіцієнтів в'язкості від температури системи «натрій лаурилсульфат-вода»; дослідити можливості міжмолекулярних взаємодій між компонентами та розрахувати енергії активації процесів міцелювання.

Виклад основного матеріалу. Для визначення величини поверхневого натягу систем «натрій лаурилсульфат-вода» та ККМ використано метод сталагмометрії. Сталагмометричний метод є одним із досить простих, але

точних методів визначення поверхневого натягу рідин, низькомолекулярних ПАР тощо. В основі методу лежить вільний відрив капель рідини з капіляра сталагмометра під дією сили тяжіння. Кожна крапля відривається від нижнього кінця трубки лише тоді, коли її вага буде більшою ніж сила поверхневого натягу, який утримує краплю на кінці трубки [9].

Сталагмометр налаштували таким чином, щоб середня кількість крапель рідини, яка витікала за хвилину становила 35-40 крапель.

Кожного разу при визначенні поверхневого натягу води та розчинів натрій лаурилсульфату різної концентрації відраховували по 20 краплин рідини і зважували її на електронних терезах другого класу точності.

З метою визначення залежності коефіцієнтів в'язкості від температури двохкомпонентних систем «натрій лаурилсульфат-вода» виконано серію експериментів за різних температур: 20, 45, 65 та 75 °С. Постійність температури підтримували за допомогою термостата. Визначення також проводили методом сталагмометрії.

Формула для розрахунку поверхневого натягу сталагмометричним методом виглядає так:

$$\sigma = \frac{0,78 \cdot m}{N}, \quad (1)$$

де m – маса крапель рідини, г; N – число крапель рідини.

З метою внесення поправки на відхилення величини поверхневого натягу води від температури від 20 °С використано таку емпіричну формулу:

$$\sigma_t = 0,076 \cdot (1 - 0,0021 \cdot t), \quad (2)$$

де t – температура рідини, °С.

Для дослідження коефіцієнта в'язкості води та двохкомпонентних систем «натрій лаурилсульфат-вода» використано метод віскозиметрії, а дослідження проведено за допомогою скляного віскозиметра Оствальда.

Натрій лаурилсульфат (марки «ч», виробництво Китай) масою 10,00 г натрій лаурилсульфату розчиняли у воді та доводили до мітки у мірній колбі на 100 мл. Далі шляхом розведення готували розчини ПАР з масовою часткою 0,2; 0,6; 0,8; 1,2; 2,5 та 5,0 % відповідно. Густина розчинів визначали методом пікнометрії.

Розрахунок коефіцієнтів в'язкості проведено за формулою:

$$\eta_1 = k\tau_1\rho_1, \quad (3)$$

де k – стала віскозиметра; τ_1 – час витікання розчину, с; ρ_1 – густина розчину, г/см³.

Для визначення можливості міжмолекулярних взаємодій між компонентами за різних температур проведено розрахунки за рівнянням Грунберга-Ніссана [10]:

$$d = \frac{(\ln\eta(H_2O) - \omega_1 \cdot \ln\eta_1)}{\omega_1}, \quad (4)$$

де d – коефіцієнт, що вказує на можливість міжмолекулярної взаємодії між молекулами води та натрій лаурилсульфату за різних температур; ω_1 – масова частка розчиненого натрій лаурилсульфату; $\ln\eta_1$ – натуральний логарифм коефіцієнта в'язкості розчину.

Розрахунок енергії активації міцелоутворення виконано завдяки рівнянню Арреніуса, яке у логарифмічній (лінійній) формі можна записати так [10]:

$$\ln\eta_1 = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (5)$$

де $\ln A$ – передекспотенціальний множник; E_a – енергія активації міцелоутворення, кДж/моль.

На рис.1 показано залежність коефіцієнта поверхневого натягу, розрахованого за формулою 1, від концентрації в системі $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. За згином кривої на графіку шляхом екстраполяції можна визначити величину ККМ.

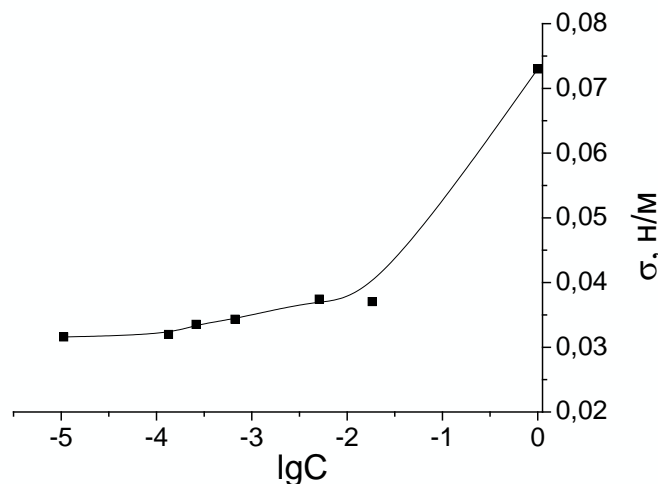


Рис. 1 Залежність поверхневого натягу від концентрації в системі $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Встановлено, що величина ККМ за 20°C має значення для вмісту натрій лаурилсульфату 0,6 %. Тобто за такого вмісту натрій лаурилсульфату відбувається міжмолекулярна взаємодія між компонентами, що призводить до міцелоутворення у розчині. Оскільки подальше збільшення вмісту ПАР у розчині не збільшує величину ККМ, то всі подальші дослідження виконано для концентрації ПАР у розчині (0,6 %).

На рис. 2 показано залежність коефіцієнта в'язкості, розрахованого за формулою 3, від температури.

Встановлено, що величина коефіцієнта в'язкості зменшується зі зростанням температури. Така залежність пояснюється підвищенням рухливості утворених систем у розчині.

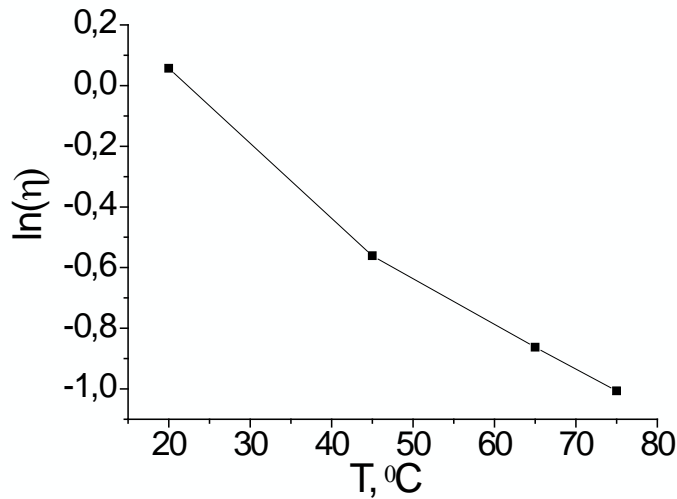


Рис. 2 Залежність коефіцієнта в'язкості системи $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ від температури

Відповідно до рівняння Грунберга-Ніссана (формула 4), проведено розрахунки коефіцієнтів d за різних температур з метою вивчення процесів міцелоутворення у системі «вода-натрій лаурилсульфат». На рис. 3 зображено залежність міжмолекулярної взаємодії між компонентами за різних температур.

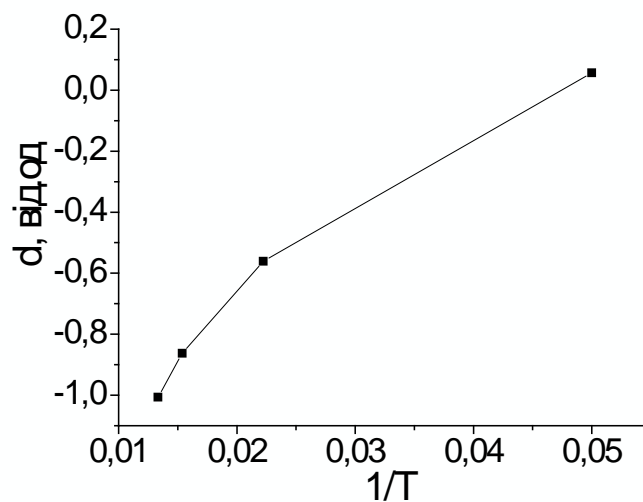


Рис. 3 Залежність міжмолекулярної взаємодії системи $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ від температури

Показано, що величина міжмолекулярної взаємодії (міцелоутворення) між натрій лаурилсульфатом та водою за різних температур не однакова. Встановлено, що з підвищенням температури міжмолекулярна взаємодія зменшується, оскільки відбувається термічне руйнування утворених міцел у розчині.

Виконано розрахунок енергії активації процесу міцелоутворення за рівнянням Арреніуса (формула 5). На рис. 4 зображено залежність енергії активації процесу міцелоутворення від температури.

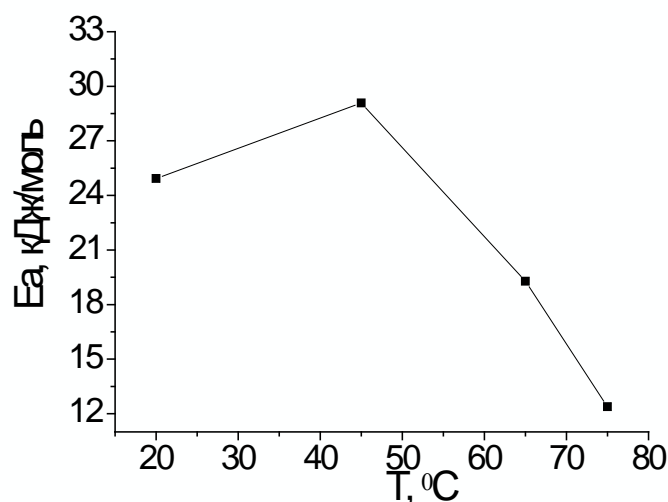


Рис. 3 Залежність енергії активації процесу міцелоутворення від температури

Встановлено, що енергія активації за 20 °C становить 25-30 кДж/моль, що свідчить про дифузійно-кінетичний механізм процесу міцелоутворення. Виявлено, що при температурі 45-60 °C енергія активації зменшується, що може бути пояснено термічним руйнуванням утворених міцел.

Висновки. У даній роботі досліджено фізико-хімічну взаємодію у рідкій двохкомпонентній системі « $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ». Для діапазону концентрацій ПАР у воді (0,2-5,0 %) розраховано критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ). Встановлено, що свого значення ККМ досягає для розчину, що містить 0,6 % натрій лаурилсульфату за температури 20 °C. Це означає, що за такої масової концентрації ПАР відбуваються процеси міцелоутворення.

Встановлено, що величина коефіцієнта в'язкості зменшується зі зростанням температури. Таку залежність можна пояснити підвищенням рухливості утворених систем у розчині.

За рівнянням Грунберга-Ніссана визначено, що величина міжмолекулярної взаємодії (міцелоутворення) між натрій лаурилсульфатом та водою за різних температур не однакова. Встановлено, що з підвищенням температури міжмолекулярна взаємодія зменшується, оскільки відбувається термічне руйнування утворених міцел у розчині.

Через розрахунок енергії активації визначено, що процес міцелотворення при 20 °С відбувається за дифузійно-кінетичний механізм на що вказує величина енергії активації 25-30 кДж/моль. Виявлено, що за температури 45-60 °С енергія активації зменшується, що може бути пояснено термічним руйнуванням утворених міцел.

Література:

1. Liu X., Yu Q., Song A., Dong Sh., Hao J. Progress in nuclear magnetic resonance studies of surfactant systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. Vol. 45. P. 14-27. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.10.006>
2. Псюк М.О. Метод визначення критичної концентрації міцелотворення поверхнево-активних речовин. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2007. № 1(15). С.35-38. URL: <http://elar.nung.edu.ua/bitstream/123456789/1246/4/1624p.pdf>
3. Fu J., Cai Z., Gong Y., O'Reilly S.E., Hao X., Zhao D. A new technique for determining critical micelle concentrations of surfactants and oil dispersants via UV absorbance of pyrene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 484. P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.039>
4. Mondal S., Ghosh S. Role of curcumin on the determination of the critical micellar concentration by absorbance, fluorescence and fluorescence anisotropy techniques. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2012. Vol. 115. P. 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.06.004>
5. Asio J. R. G., Garcia J. S., Antonatos C., Sevilla-Nastor J. B., Trinidad L. C. Sodium lauryl sulfate and its potential impacts on organisms and the environment: A thematic analysis. *Emerging Contaminants*. 2023. Vol. 9, Is. 1. 100205. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100205>
6. Summerton E., Zimbitas G., Britton M., Bakalis S. Low temperature stability of surfactant systems. *Trends in Food Science & Technology*. 2017. Vol. 60. P. 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.020>
7. Vleugels L.F.W., Féat A., Voets I.K., Tuinier R. Toluidine blue-sodium lauryl ether sulfate complexes: Influence of ethylene oxide length. *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 141. P. 420-427. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.044>
8. Li M., Qiao N., Wang K. Influence of Sodium Lauryl Sulfate and Tween 80 on Carbamazepine–Nicotinamide Cocrystal Solubility and Dissolution Behaviour. *Pharmaceutics*. 2013. Vol. 5. P. 508-524. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics5040508>
9. Фізична хімія Розділ “Поверхневі явища та дисперсні системи” [Електронний ресурс]. URL: https://nmetau.edu.ua/file/poverhnevi_yavischa_ta_dispersni_sistemi.pdf
10. Messaâdi A., Ouerfelli N., Das D., Hamda H., Hamzaoui A.H. Correspondence Between Grunberg–Nissan, Arrhenius and Jouyban–Acree Parameters for Viscosity of Isobutyric Acid + Water Binary Mixtures from 302.15 to 313.15 K. *Journal of Solution Chemistry*. 2012. Vol. 41. P. 2186-2208. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9931-3>

References:

1. Liu X., et al. (2020). Progress in nuclear magnetic resonance studies of surfactant systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 45, 14-27. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.10.006>
2. Psyuk M.O. (2007). The method of determining the critical concentration of micelle formation of surface-active substances. *IFNTUNG scientific bulletin*, № 1(15), 35-38. URL: <http://elar.nung.edu.ua/bitstream/123456789/1246/4/1624p.pdf>

3. Fu J., et al. (2015). A new technique for determining critical micelle concentrations of surfactants and oil dispersants via UV absorbance of pyrene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.039>
4. Mondal S., & Ghosh S. (2012). Role of curcumin on the determination of the critical micellar concentration by absorbance, fluorescence and fluorescence anisotropy techniques. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 115, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.06.004>
5. Asio J. R. G., et al. (2023). Sodium lauryl sulfate and its potential impacts on organisms and the environment: A thematic analysis. *Emerging Contaminants*, 9 (1), 100205. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100205>
6. Summerton E., et al. (2017). Low temperature stability of surfactant systems. *Trends in Food Science & Technology*, 60, 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.020>
7. Vleugels L.F.W., et al. (2017). Toluidine blue-sodium lauryl ether sulfate complexes: Influence of ethylene oxide length. *Dyes and Pigments*, 141, 420-427. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.044>
8. Li M., & Qiao N., & Wang K. (2013). Influence of Sodium Lauryl Sulfate and Tween 80 on Carbamazepine–Nicotinamide Cocrystal Solubility and Dissolution Behaviour. *Pharmaceutics*, 5, 508-524. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics5040508>
9. Physical chemistry Section "Surface phenomena and dispersed systems" [Electronic resource]. URL: https://nmetau.edu.ua/file/poverhnevi_yavischa_ta_dispersni_sistemi.pdf
10. Messaâdi A., et al. (2012). Correspondence Between Grunberg–Nissan, Arrhenius and Jouyban–Acree Parameters for Viscosity of Isobutyric Acid + Water Binary Mixtures from 302.15 to 313.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 41, 2186-2208. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9931-3>