

УДК 544.77.022.532

Полякова А.С., Левчишин С.Ю., Мурашова Н.М.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В КАПЛЯХ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ

Полякова Анастасия Сергеевна, магистрант 2 курса кафедры нанотехнологии и наноматериалов, e-mail: anast.polya@gmail.com;

Левчишин Станислав Юрьевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры нанотехнологии и наноматериалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследовано распределение воды в каплях микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия в декане методом ИК-Фурье спектроскопии. Проанализировано влияние доли воды, связанной с ионами поверхностно-активных веществ, на сольубилизационную ёмкость микроэмульсий с различной концентрацией ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

Ключевые слова: микроэмульсия, наноструктурированная система, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, связанная (гидратная) вода, ИК-Фурье спектроскопия

DISTRIBUTION OF WATER STATES IN DROPLETS OF SODIUM BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE MICROEMULSION

Polyakova A.S., Levchishin S.Yu., Murashova N.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The distribution of water states in droplets of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion has been studied by using Fourier Transform Infrared spectroscopy. The effect of mole fraction of bound water on the solubilisation capacity of microemulsions with various bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid content has been investigated.

Keywords: microemulsion, nanostructured system, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, bound water, Fourier Transform Infrared spectroscopy

В настоящее время большое внимание ученых уделяется усовершенствованию традиционных методов химической технологии с помощью наноматериалов и наноструктур. Примером использования наноструктурированных жидких сред в экстракционных процессах является микроэмульсионное выщелачивание. Данный способ предполагает извлечение металлов из частиц твердофазного сырья при его обработке экстрагент-содержащей микроэмульсией [1]. Для проведения микроэмульсионного выщелачивания было предложено использовать микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащей экстрагент – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) [2].

Микроэмульсии – термодинамически стабильные дисперсии масла и воды с характерным размером капель в единицы нанометров, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Одним из параметров, характеризующих сольубилизационные свойства капель микроэмульсий, является микроструктура их водного ядра. Вода в каплях микроэмульсии может находиться в трёх состояниях: связанная (молекулы воды, существующие в виде мономеров и димеров, и находящиеся между углеводородными цепями молекул ПАВ), гидратная (молекулы воды,

связанные с ионами ПАВ), и объемная вода. Различие между указанными состояниями обусловлено характером взаимодействия молекул воды с их окружением [3]. В микроэмульсиях, стабилизированных анионными ПАВ, такими как Д2ЭГФNa и АОТ, большая доля молекул воды находится в связанном с полярными группами ПАВ состоянии [4].

Исходя из этого, представляется интересным исследовать распределение воды по типам в микроэмульсии на основе Д2ЭГФNa в зависимости от общего количества воды в системе, а также изучить влияние Д2ЭГФК на это распределение. Для проведения исследований была выбрана микроэмульсия Д2ЭГФNa – декан – вода, некоторые физико-химические характеристики которой ранее были подробно изучены [5].

Микроэмульсия в системе Д2ЭГФNa – декан – вода существует в широком диапазоне концентраций компонентов. Наиболее широкая область существования по воде наблюдается при концентрации Д2ЭГФК в органической фазе 1,6 моль/л [5]. Добавление Д2ЭГФК оказывает влияние на область существования микроэмульсии. На рисунке 1 представлена зависимость максимальной сольубилизационной ёмкости микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода,

выраженной в значениях параметра $W = C_{H_2O}/C_{D_2ЭГФNa}$, от концентрации Д2ЭГФК в органической фазе.

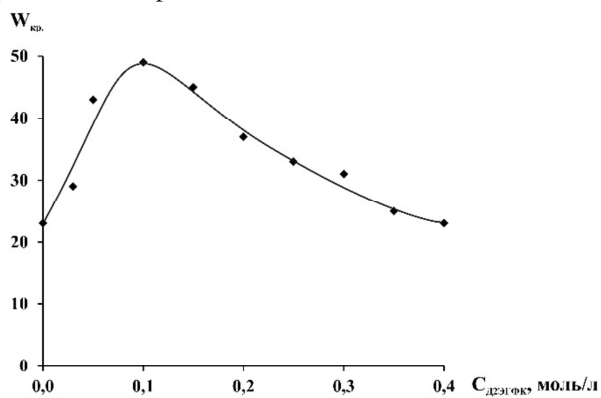


Рисунок 1. Зависимость области существования микроэмульсии ($W_{кр}$) от концентрации Д2ЭГФК в органической фазе при различных концентрациях Д2ЭГФНа. $C_{D_2ЭГФNa} = 1,6$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

На рисунке 1 показано, что введение Д2ЭГФК с концентрацией до 0,1 моль/л расширяет область существования микроэмульсии по воде, однако рост концентрации Д2ЭГФК от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к сужению области существования. Предположительно, это связано с тем, что при низких концентрациях Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капель микроэмульсии, а при более высоких концентрациях – в качестве со-растворителя, повышающего молекулярную растворимость Д2ЭГФНа в органической фазе микроэмульсии [2]. Одной из причин стабилизации капель является гидратация полярных групп молекул Д2ЭГФНа, что, в свою очередь, оказывает влияние на распределение воды по типам [4]. Для изучения состояния молекул воды в каплях микроэмульсии в данной работе был использован метод ИК-Фурье спектроскопии.

ИК-спектры микроэмульсий регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США). Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. Спектры записывали при комнатной температуре на кристалле ZnSe в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} . Для каждого спектра вычитали полосы поглощения растворителя (декан). Разложение полосы валентных колебаний $\nu(OH)$ в области $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ на составляющие

полосы гауссовой формы проводили в программе Origin 8.0 с помощью инструмента PeakAnalyzer, каждая рассчитанная полоса соответствовала определённому типу ассоциатов воды в микроэмульсии.

Были получены ИК-спектры микроэмульсий Д2ЭГФНа, содержащих 1,6 моль/л Д2ЭГФНа в органической фазе и различное количество Д2ЭГФК (от 0,0 до 0,4 моль/л в органической фазе) в диапазоне значений параметра $W = C_{H_2O}/C_{D_2ЭГФNa}$ от 4 до $W_{кр}$. Полосы валентных колебаний $\nu(OH)$ микроэмульсий во всей исследуемой области концентраций компонентов могут быть разложены на три составляющие полосы гауссовой формы, максимумы которых соответствуют частотам $3240 \pm 10 \text{ см}^{-1}$; $3425 \pm 10 \text{ см}^{-1}$; $3570 \pm 8 \text{ см}^{-1}$. Положения максимумов этих полос согласуются с полученными ранее для микроэмульсий АОТ и Д2ЭГФНа [3, 4, 6]. Основываясь на изложенном в работах [3, 6] предположении о соответствии указанных частот колебаний различным типам воды, высокочастотную компоненту $3570 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ отнесли к связанной воде, существующей в виде отдельных мономеров и димеров, находящихся среди углеводородных радикалов молекул ПАВ. Среднюю гауссову компоненту с максимумом, соответствующим частоте $3425 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, отнесли к молекулам гидратной воды, ассоциированным с полярными группами ПАВ. Низкочастотная компонента $3240 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к молекулам объемной воды, находящимся во внутренней полости капель микроэмульсии и не взаимодействующим с полярными группами ПАВ. Мольную долю каждого типа воды рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы, соответствующей данному типу воды, к сумме площадей всех полос, на которые была разложена полоса $\nu(OH)$.

Были получены зависимости мольной доли воды различных типов от параметра W . Необходимо отметить, что доля связанной воды, находящейся между углеводородными радикалами ПАВ, не зависит от концентрации Д2ЭГФК и содержания воды в микроэмульсии и составляет 6-8 мольн.%. Мольная доля воды, связанной с ионами ПАВ, уменьшается с ростом параметра W . Значения доли ионосвязанной воды в зависимости от W в микроэмульсиях с различным содержанием Д2ЭГФК приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения мольной доли воды, связанной с ионами ПАВ, при различных $W = C_{H_2O}/C_{D_2ЭГФNa}$ и концентрациях Д2ЭГФК

W \ C _{Д2ЭГФК}	X _{H₂O} ионосвяз., мольн. %								
	10	15	20	25	30	35	40	45	
0,00	48,99	47,30	46,37	—	—	—	—	—	
0,10	54,48	53,80	53,46	52,99	52,44	51,28	49,95	47,59	
0,20	53,68	51,66	50,64	48,10	47,10	47,54	—	—	
0,30	51,49	49,08	47,73	46,08	47,31	—	—	—	
0,40	50,08	48,07	46,49	—	—	—	—	—	

Из представленных в таблице 1 данных следует, что при достижении значения W , на 5-6 единиц меньше, чем $W_{кр}$, мольная доля данного типа воды составляет 46,5 – 47,5 мольн. % независимо от концентрации Д2ЭГФК. Таким образом, можно сформулировать критерий разрушения структуры микроэмульсии при $W > W_{кр}$ в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода: при значении мольной доли ионосвязанной воды 46,5 – 47,5 мольн.% добавление избыточного количества воды ($W > 5$) приводит к расслаиванию микроэмульсии на равновесные фазы.

Как было отмечено ранее, добавление Д2ЭГФК изменяет область существования микроэмульсии. В связи с этим, интересно проанализировать влияние концентрации Д2ЭГФК на долю воды, связанной с ионами ПАВ, при постоянном значении W . Из представленных в таблице 1 данных следует, что зависимость доли гидратной воды от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при $C_{Д2ЭГФК} = 0,1$ моль/л. Можно предположить, что повышение доли воды, связанной с ионами ПАВ, при добавлении небольшого количества Д2ЭГФК (до 0,1 моль/л) вызвано гидратацией молекул Д2ЭГФК на межфазной границе и формированием в приповерхностном слое капель микроэмульсии единой гидратной оболочки, связывающей молекулы ПАВ. Помимо этого, уменьшается сила взаимного отталкивания анионов ПАВ. Эти эффекты позволяют сольбилизировать в каплях большее количество воды без разрушения структуры микроэмульсии. Уменьшение доли гидратной воды при концентрациях Д2ЭГФК более 0,1 моль/л указывает на то, что часть молекул ПАВ уходит с межфазной поверхности в объем органической фазы. Данный процесс сопровождается сужением области существования микроэмульсии.

На основании полученных данных о распределении молекул воды по типам в каплях микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода в зависимости от общего количества воды в системе и концентрации Д2ЭГФК можно сделать вывод о том, что количество воды, гидратирующей полярные группы ПАВ, уменьшается с ростом общего содержания воды в системе, и в области значений W , близких к границе области существования,

составляет 46,5 – 47,5 мольн.%. При постоянном значении параметра W зависимость мольной доли гидратной воды от концентрации Д2ЭГФК проходит через максимум при $C_{Д2ЭГФК} = 0,1$ моль/л. Этот максимум соответствует наиболее широкой области существования микроэмульсии. Полученные данные позволяют дать более полное объяснение влиянию Д2ЭГФК и воды на структуру и свойства микроэмульсии.

Список литературы

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. — 2010. — № 8. — С. 479-483.
2. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents. — 2014. — Vol.17. № 6. — P. 1249-1258.
3. Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. Study of water solubilized in AOT/n-decane/water microemulsions // Chemical Physics. — 2008. — Vol.345. — P. 65-72.
4. Zhou N., Li Q., Wu J., Chen J., Weng Sh., Xu G. Spectroscopic Characterization of Solubilized Water in Reversed Micelles and Microemulsions: Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane // Langmuir. — 2001. — Vol.17. — P. 4505-4509.
5. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журнал. — 2004. — Т.66, №5. — С.702-707.
6. Jain T. K, Varshney M., Maitra A. Structural Studies of Aerosol OT Reverse Mfcellar Aggregates by FT-IR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry. — 1989. — Vol. 93. №. 21. — P. 7409-7416.