

УДК 544.7:544.23

*Н.В. Роїк, Л.О. Белякова, М.О. Дзязько***ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЗМІШАНИХ МІЦЕЛЯРНИХ СТРУКТУР ЯК  
ТЕМПЛАТУ У СИНТЕЗІ КРЕМНЕЗЕМІВ ТИПУ МСМ-41****Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, м. Київ, Україна**

Формування змішаних міцел за участю цетилтриметиламоній броміду та метилового червоного досліджено методами кондуктометрії та спектрофотометрії. З аналізу кондуктометричних залежностей встановлено, що додавання азобарвника приводить до зменшення критичної концентрації міцелоутворення довголанцюгової четвертинної амонієвої солі. Розраховано відповідні термодинамічні параметри та доведено, що процес утворення змішаних міцел має спонтанний характер, солюбілізація азобарвника міцелами цетилтриметиламоній броміду є енергетично вигідною та супроводжується збільшенням ступенів свободи системи. За даними спектрофотометричних досліджень розчинів метилового червоного у присутності цетилтриметиламоній броміду розраховано константу стійкості, коефіцієнт розподілу та зміну стандартної вільної енергії розподілу метилового червоного між водним і міцелярним середовищами. Встановлено, що електростатичні та гідрофобні взаємодії, що виникають між азобарвником та молекулами цетилтриметиламоній броміду, зумовлюють орієнтацію метилового червоного в напрямку від оболонки міцели до її центру. Показано, що змішані міцели можуть бути використані як темплат у золь-гель синтезі мезопористого амінокремнезему типу МСМ-41. Методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та рентгенофазового аналізу доведено, що введення метилового червоного як складової частини змішаних міцел у реакційне середовище золь-гель синтезу приводить до суттєвого зростання питомої поверхні та загального об'єму пор, помітного зменшення діаметру пор і сприяє формуванню кремнеземного матеріалу з мезопористою структурою, що має чітко виражений далекий порядок.

**Ключові слова:** цетилтриметиламоній бромід, метиловий червоний, міцели, кондуктометрія, спектрофотометрія, золь-гель синтез, МСМ-41.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-134-1-79-89

**Вступ**

Явище самодовільної асоціації молекул поверхнево-активних речовин (ПАР) у розчині, що супроводжується утворенням термодинамічно стійких супрамолекулярних структур, знайшло широке застосування в різних галузях науки і промисловості (розробка фармацевтичних препаратів, миючих засобів, фарбування волокон та тканин, тощо) [1]. Впродовж останніх десятиліть значна увага зосереджена на використанні міцелярного середовища для солюбілізації важкорозчинних барвників. Дослідження формування іонних пар і змішаних агрегатів барвників з ПАР у передміцелярній ділянці концентрацій, та утворення змішаних міцелярних

структур при досягненні критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) мали на меті розкрити природу взаємодій у тих чи інших міцелоутворюючих системах [2–5]. Зазвичай, спонтанне вбудовування речовин у структуру міцел відбувається внаслідок виникнення зворотних специфічних взаємодій, таких як сили Ван-дер-Ваальса, водневий зв'язок, гідрофобні чи електростатичні взаємодії, та супроводжується різкою зміною фізико-хімічних властивостей системи (електропровідність, поверхневий натяг, флуоресценція, розсіювання світла, осмотичний тиск) при досягненні концентрації, що відповідає утворенню стійких міцел.

Відомо, що водні розчини ПАР використовують як структуруючі агенти у золь-гель син-

тезі мезопористих кремнеземів, найбільш перспективними та вивченими представниками яких є матеріали типу МСМ-41 [6]. Значний інтерес до кремнеземів типу МСМ-41 як сорбентів, носіїв біологічно-активних молекул, каталізаторів і сенсорів зумовлений їх унікальними структурними характеристиками (впорядкована мезопориста структура, розвинена поверхня та великий об'єм пор), високою реакційною здатністю силанольних груп, термічною стійкістю та біосумісністю.

У даній роботі здійснено кондуктометричне та спектрофотометричне вивчення міцелярної системи на основі довголанцюгової четвертинної амонієвої солі, цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ), та кислотного азобарвника метилового червоного (МЧ). Проведені дослідження становлять інтерес з точки зору використання змішаних міцел МЧ–ЦТАБ як темплату у золь-гель синтезі кремнезему типу МСМ-41. Зазвичай, додавання кислотного барвника до розчину ЦТАБ приводить до зменшення ККМ [3,4,7], що зумовлено його вбудовуванням у структуру міцели, зниження електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими четвертинними амонієвими групами ЦТАБ та полегшення процесу міцелоутворення у цілому. Мета даної роботи полягала у детальному дослідженні впливу МЧ на процес міцелоутворення ЦТАБ (визначення ККМ, відповідних термодинамічних параметрів, констант зв'язування, коефіцієнту розподілу МЧ між водною фазою та міцелою, встановлення локалізації барвника у структурі міцели), підтвердженні принципової можливості використання міцелярної системи МЧ–ЦТАБ як темплату у золь-гель синтезі МСМ-41.

#### **Методика експерименту**

##### *Реактиви*

Цетилтриметиламоній бромід (“Merck”,  $\geq 97\%$ ), метиловий червоний (“Reaxim”, “ч.д.а.”) та водний амоніак 25% (“Reaxim”, “ч.д.а.”) використовували для приготування міцелярних розчинів без попередньої підготовки. Золь-гель синтез мезопористих кремнеземів здійснювали за участю тетраетилортосилікату (ТЕОС) (“Merck”,  $\geq 99\%$ ) та (3-амінопропіл)триетоксисилану (АПТЕС) (“Merck”,  $\geq 99\%$ ) як структуроутворюючих силанів. N,N'-диметилформамід (ДМФА) (“Reaxim”, “ч.д.а.”) зневоднювали за допомогою активованих молекулярних сит 4 Å протягом 72 год.

##### *Кондуктометричні дослідження*

Вимірювання електропровідності розчинів

здійснювали на багатодіапазонному кондуктометрі HI 9932 (Hanna Instruments, Німеччина) у температурно-контрольованому реакторі з подвійними скляними стінками, з'єднаному з циркулюючою водяною банею, що підтримує задану температуру з точністю  $\pm 0,2$  К. Як вихідні використовували розчини МЧ (0,1 ммоль/л) та ЦТАБ (3,2 ммоль/л), приготовані на основі водного розчину аміаку з концентрацією 0,0725 ммоль/л. Для приготування серії розчинів до 10 мл МЧ додавали 0–10 мл ЦТАБ та розбавляли до загального об'єму 20 мл водним аміаком. Розчини перед вимірюванням електропровідності термостатували впродовж 20 хв. Величину ККМ індивідуального ЦТАБ та в присутності МЧ визначали з графічної залежності електропровідності аналізованих розчинів від зростаючої концентрації ЦТАБ за методом Вільямса [8] як точку перетину двох лінійних ділянок на пре- та постміцелярній ділянках концентрацій. Крім того, було використано методи першої похідної [9] та інтегрування (метод Карпєни) [10], що дають змогу більш точно визначити величину ККМ при слабо вираженій точці перегину на кривій електропровідності.

Згідно з методом першої похідної [9], функцію першої похідної залежності електропровідності від концентрації ЦТАБ описували сигмоїдальною кривою Больцмана з центром перегину, що відповідає ККМ:

$$\frac{dk}{dC_{\text{ЦТАБ}}} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(C_{\text{ЦТАБ}} - C_0)/\Delta C_{\text{ЦТАБ}}}} + A_2, \quad (1)$$

де  $k$  – величина електропровідності, мкСм/см;  $C_{\text{ЦТАБ}}$  – концентрація ЦТАБ, моль/л;  $A_1$  та  $A_2$  – кут нахилу пре- та постміцелярних ділянок графічної залежності електропровідності від концентрації ЦТАБ відповідно;  $C_0$  – центр перегину на кривій Больцмана, моль/л;  $\Delta C_{\text{ЦТАБ}}$  – ширина перегину, моль/л.

Метод інтегрування (метод Карпєни) [10] ґрунтується на описі експериментальної залежності електропровідності аналізованих розчинів від зростаючої концентрації ЦТАБ як простої нелінійної функції, одержаної прямим інтегруванням сигмоїдальної функції Больцмана:

$$k(C_{\text{ЦТАБ}}) = k(0) + A_1 C_{\text{ЦТАБ}} + (A_2 - A_1) \Delta C_{\text{ЦТАБ}} \ln \left( \frac{1 + e^{(C_{\text{ЦТАБ}} - C_0)/\Delta C_{\text{ЦТАБ}}}}{1 + e^{-C_0/\Delta C_{\text{ЦТАБ}}}} \right), \quad (2)$$

де  $\kappa(C_s)$  – електропровідність розчину при певній концентрації ЦТАБ, мкСм/см;  $\kappa(0)$  – електропровідність розчину при концентрації ЦТАБ, рівній нулю, мкСм/см.

Результати кондуктометричних досліджень використовували для розрахунку зміни стандартних термодинамічних параметрів (вільної енергії Гіббса  $\Delta G^0$ , ентальпії  $\Delta H^0$  та ентропії  $\Delta S^0$ ) формування індивідуальних та змішаних міцел [11]. Величину зміни стандартної вільної енергії міцелування розраховували за наступним рівнянням:

$$\Delta G^0 = (2 - \beta)RT \ln X_{\text{ККМ}}, \quad (3)$$

де  $\beta$  – ступінь дисоціації міцели, розрахований зі співвідношення кутів нахилу лінійних ділянок у пост- та пре міцелярних діапазонах графічної залежності електропровідності від концентрації ЦТАБ;  $R$  – універсальна газова постійна (8,314 Дж/К·моль<sup>-1</sup>);  $T$  – абсолютна температура, К;  $X_{\text{ККМ}}$  – критична концентрація міцелування, наведена в одиницях мольної частки.

Величину зміни стандартної ентальпії міцелування розраховували за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta H^0 = -2,3(2 - \beta)RT^2 \left[ \frac{\partial(\log X_{\text{ККМ}})}{\partial T} \right]_P, \quad (4)$$

де  $\frac{\partial(\log X_{\text{ККМ}})}{\partial T}$  визначали з нахилу прямої, побудованої у координатах  $\log X_{\text{ККМ}}$  від  $T$ .

Значення зміни стандартної ентропії міцелування розраховували за рівнянням:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (5)$$

#### *Спектрофотометричні дослідження*

Реєстрацію електронних спектрів проводили на спектрофотометрі Specord M-40 (Carl Zeiss, Німеччина) при температурі 293 К. Серії аналізованих розчинів, концентрація барвника в яких складала 0,05 ммоль/л, а концентрація ЦТАБ змінювалася в діапазоні від 0 до 1,6 ммоль/л, готували на основі водного розчину аміаку з концентрацією 0,0725 ммоль/л таким же чином, як і для кондуктометричних досліджень. Спектри пропускання записували у спектральному діапазоні від 340 до 640 нм у кварцових кюветах товщиною 5 мм. Як розчин порівняння використовували водний аміак (0,0725 ммоль/л).

Дані диференційної електронної спектро-

скопії використовували для визначення величин константи зв'язування азобарвник-ПАР ( $K_b$ ), коефіцієнту розподілу ( $K_c$ ) та зміни стандартної вільної енергії розподілу азобарвника між водною фазою та міцелою ( $\Delta G_x^0$ ). Як порівняння використовували розчин МЧ на основі водного амоніаку з тією ж концентрацією барвника, що й в аналізованому розчині. Константу зв'язування МЧ-ЦТАБ розраховували за модифікованим рівнянням Бенеші Гільдебрандта [12]:

$$\frac{C_{\text{МЧ}} C_{\text{ЦТАБ}}}{\Delta A} = \frac{C_{\text{ЦТАБ}}}{\Delta \epsilon l} + \frac{1}{K_b \Delta \epsilon l}, \quad (6)$$

де  $C_{\text{МЧ}}$  та  $C_{\text{ЦТАБ}}$  – загальна концентрація МЧ та ЦТАБ відповідно, моль/л;  $\Delta A$  – різниця оптичних густин комплексу МЧ-ЦТАБ та індивідуального азобарвника, одержана зі спектру диференційного пропускання;  $\Delta \epsilon$  – різниця коефіцієнтів екстинкції комплексу МЧ-ЦТАБ та індивідуального азобарвника, л/моль·см;  $l$  – товщина кювети, см.

Величину коефіцієнту розподілу азобарвник-ПАР, що відображає розподіл МЧ між водним розчином та міцелою, розраховували з кута нахилу та довжини відрізка, що відтинає на осі ординат пряма лінія, побудована у координатах рівняння Кавамури [13]:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{K_c \Delta A_\infty (C_{\text{МЧ}} + C_{\text{ЦТАБ}}^{\text{мо}})} + \frac{1}{\Delta A_\infty}, \quad (7)$$

де  $\Delta A$  та  $\Delta A_\infty$  – виміряна диференційна оптична густина та диференційна оптичні густини при нескінченній концентрації ЦТАБ, відповідно;  $C_{\text{МЧ}}$  – концентрація МЧ, моль/л;  $C_{\text{ЦТАБ}}^{\text{мо}}$  – аналітична концентрація МЧ після міцелізації, надана як різниця між загальною концентрацією ЦТАБ та ККМ ЦТАБ за відсутності азобарвника ( $C_{\text{ЦТАБ}}^{\text{мо}} = C_{\text{ЦТАБ}} - \text{ККМ}_0$ ), моль/л;  $K_c$  – коефіцієнт розподілу, виражений у л·моль<sup>-1</sup>, який можна перетворити у безрозмірну величину  $K_x$  множенням на число молей води у літрі (55,55 моль/л).

Зміну стандартної вільної енергії розподілу азобарвника між водою та міцелою ЦТАБ розраховували за наступним рівнянням, використовуючи значення коефіцієнта розподілу МЧ-ЦТАБ:

$$\Delta G_x^0 = -RT \ln K_x. \quad (8)$$

#### *Синтез амінокремнеземів типу МСМ-41*

Гідротермальний синтез мезопористих амі-

нокремнеземів типу МСМ-41 здійснювали в результаті золь-гель конденсації структуроутворюючих силанів у присутності міцел індивідуального ЦТАБ чи його суміші з МЧ як темплату. Для цього наважку ЦТАБ (0,006 моль) поміщали в конічну колбу, розчиняли у дистильованій воді (7,2 моль) та приливали 25% водний аміак (0,27 моль) чи розчин МЧ (0,002 моль) у ДМФА (4,5 мл) разом з 25% водним аміаком (0,27 моль). До одержаного розчину краплями додавали суміш силанів (0,048 моль ТЕОС та 0,002 моль АПТЕС). Суспензію перемішували при температурі 293 К протягом 2 год, перенесли у поліпропіленовий контейнер та витримували при 373 К 24 год. Продукт реакції фільтрували, промивали дистильованою водою та сушили на повітрі при 373 К 2 год. Для екстракції темплату наважки органо кремнеземів (1 г) перемішували з розчином хлороводневої кислоти (8 мл) та етанолу (92 мл) при 293 К 24 год. Після фільтрування процедуру екстракції повторювали ще двічі, амінокремнеземи промивали дистильованою водою до відсутності галогенід-іонів (негативна проба з нітратом срібла) та азобарвника у фільтраті, сушили на повітрі при 373 К 5 год. Синтезовані матеріали позначали як  $\text{NH}_2\text{-МСМ-41}$  та  $\text{МЧ}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-МСМ-41}$ , де  $\text{МЧ}_{\text{інк}}$  відповідає азобарвнику, інкорпорованому в матрицю кремнезему в складі змішаних міцел та видаленому потім шляхом екстракції.

#### *Характеристика амінокремнеземів типу МСМ-41*

Низькотемпературну адсорбцію-десорбцію азоту здійснювали на сорбтометрі Kelvin-1042 (Costech Instruments, Італія) при температурі 77 К. Попередня підготовка амінокремнеземів полягала у вакуумуванні при 413 К 20 год. Вимірювання здійснювали в інтервалі відносних тисків від 0,06 до 0,99 з кроком 0,015. Питому поверхню ( $S_{\text{БЕТ}}$ ) розраховували за методом Брунауера-Еммета-Теллера, для оцінювання діаметра пор ( $D$ ) використовували нелокальну теорію функціонала густини, об'єм пор ( $V_n$ ) визначали при  $p/p_0=0,95$ .

Рентгенофазовий аналіз синтезованих амінокремнеземів здійснювали на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НВП "Буревісник", Росія) у випромінюванні  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  нм) лінії аноду з Ni-фільтром у відбитому пучку. За результатами рентгенофазового аналізу розраховували міжплощинні відстані ( $d$ ) та параметри елементарної комірки (а).

#### *Результати та їх обговорення*

##### *Кондуктометричні та спектрофотометричні дослідження міцелоутворення*

Кондуктометричні та спектрофотометричні дослідження міцелоутворення індивідуального ЦТАБ та в системі МЧ-ЦТАБ здійснювали в інтервалі температур 293–314 К. Одержані результати були використані для визначення особливостей солюбілізації азобарвника в міцелах ПАР на основі аналізу величин константи зв'язування, коефіцієнту розподілу та термодинамічних параметрів міцелоутворення.

Як видно з рис. 1, електропровідність розчину стрімко зростає зі збільшенням концентрації ЦТАБ у преміцелярній ділянці. Після досягання ККМ, швидкість зміни електропровідності зменшується, що зумовлено формуванням менш рухливих асоціатів: міцел з компактним шаром протийонів (шар Штерна), оточених додатково кількістю протийонів, які необхідні для нейтралізації позитивно заряджених міцел ПАР (подвійний шар Гуї-Чепмена чи дифузний шар). Величина ККМ ЦТАБ, визначена за методом Вільямса [8] як точка перетину двох лінійних ділянок на пре- та постміцелярній ділянці кривої залежності електропровідності від концентрації ЦТАБ, складає 0,88 ммоль/л (рис. 1, табл. 1). Розрахована за даними кондуктометричних вимірювань ККМ індивідуального ЦТАБ добре узгоджується з літературними даними, згідно з якими її величина змінюється від 0,9 до 1 ммоль/л [7,10,14].

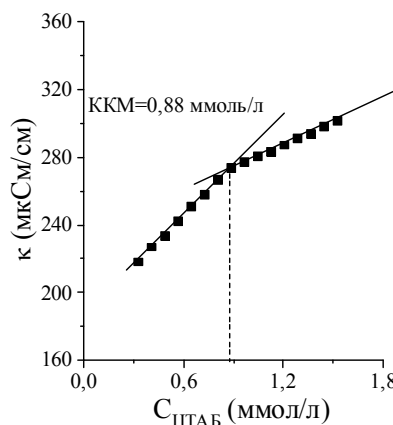


Рис. 1. Залежність електропровідності від концентрації ЦТАБ при температурі 293 К

Залежність електропровідності від концентрації розчинів ЦТАБ у присутності азобарвника наведено на рис. 2. Одержані результати

Таблиця 1

Величини ККМ, ступеня дисоціації та зміни стандартних термодинамічних параметрів процесу міцелоутворення ЦТАБ у присутності азобарвника при різних температурах

Міцелярна система	T, K	ККМ, ммоль/л	$\beta$	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/К·моль
MR-СТАВ	293	0,80	0,37	-44,3	-15,3	99,2
	303	0,88	0,52	-41,1	-14,8	87,0
	313	1,04	0,62	-39,1	-14,7	77,9

свідчать, що МЧ сприяє формуванню міцел при менших концентраціях ЦТАБ.

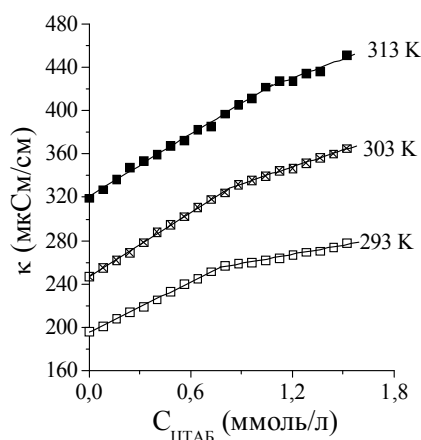


Рис. 2. Залежність електропровідності від концентрації ЦТАБ у міцелярній системі МЧ–ЦТАБ при різних температурах

Зменшення ККМ у міцелярній системі МЧ–ЦТАБ, порівняно з індивідуальним ЦТАБ, доводить вбудовування азобарвника у структуру міцел. Цей процес супроводжується зменшенням електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими четвертинними амонієвими групами ЦТАБ і приводить до швидшого міцелоутворення. Важливим фактором сольубілізації азобарвника міцелами ЦТАБ є температура розчину. Слід зазначити, що формування міцел ускладнюється зі зростанням температури, що зумовлено збільшення кінетичної енергії компонентів міцелярної системи. Зрештою, відбувається уповільнення процесу міцелоутворення, оскільки утворення йонних пар потребує все більшої концентрації ПАВ. Кондуктометричні вимірювання, проведені у діапазоні температур 293–314 К, доводять, що величини ККМ для міцелярної системи МЧ–ЦТАБ зростають зі збільшенням температури (рис. 2, табл. 1).

Перегин кривої залежності електропровідності від концентрації ЦТАБ стає менш вира-

женим зі зростанням температури в зв'язку з пригніченням процесу міцелоутворення (рис. 2). Це ускладнює визначення величини ККМ у системі МЧ–ЦТАБ за методом Вільямса [8] та робить доцільним застосування методів першої похідної [9] та Карпени [10]. Графічне надання кондуктометричних даних у координатах методів першої похідної та Карпени для міцелярної системи МЧ–ЦТАБ наведено на рис. 3 та 4. Розбіжність значень ККМ, розрахованих за різними методами, змінюється зі зростанням температури та зменшенням чіткості перегику на кривій залежності електропровідності від концентрації ЦТАБ (рис. 2, табл. 2). Узгодженість експериментальних кривих з даними, розрахованими за методами першої похідної та Карпени, виражено коефіцієнтом кореляції ( $R^2$ ), тоді як різницю між виміряними та передбаченими значеннями представлено критерієм  $\chi^2$ . З рис. 3, 4 та таблиці 2 видно, що метод інтегрування, запропонований Карпеною, краще описує експериментально одержані кондуктометричні дані, ніж метод першої похідної.

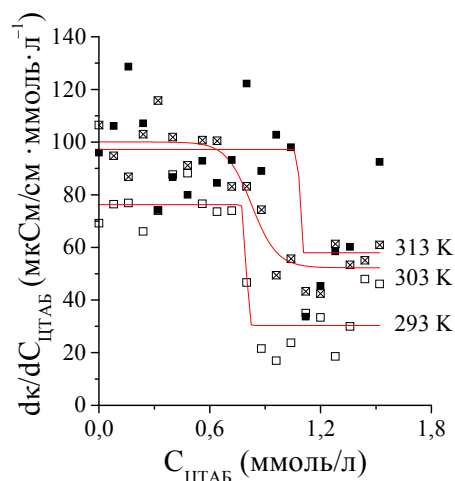


Рис. 3. Концентраційна залежність кондуктометричних даних, одержаних для міцелярної системи МЧ–ЦТАБ при різних температурах, у координатах методу першої похідної

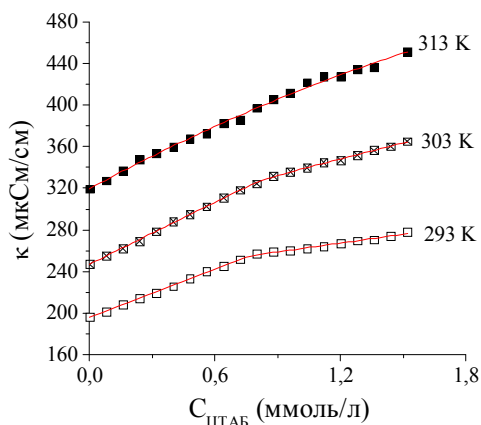


Рис. 4. Концентраційна залежність кондуктометричних даних, отриманих для міцелярної системи МЧ–ЦТАБ при різних температурах, у координатах методу Карпени

Результати кондуктометричних досліджень було використано для розрахунку зміни стандартних термодинамічних параметрів (вільної енергії Гіббса  $\Delta G^0$ , ентальпії  $\Delta H^0$  та ентропії  $\Delta S^0$ ) міцелярної системи МЧ–ЦТАБ (табл. 1). Великі негативні значення  $\Delta G^0$  свідчать про спонтанний перебіг процесу утворення змішаних міцел. Підвищення температури приводить до невеликого збільшення  $\Delta G^0$ , що вказує на зменшення схильності до утворення іонних комплексів на

преміцелярній ділянці чи вбудовування азобарвника в міцели на постміцелярній ділянці концентрацій зі збільшенням температури. Негативні значення  $\Delta H^0$  процесу міцелоутворення підкреслюють енергетичну вигідність солюбілізації азобарвника міцелями ПАР навіть за відсутності зростання ентропії та відображають вплив електростатичних і гідрофобних взаємодій, що виникають між молекулами цетилтриметиламоній броміду та азобарвника. Великі негативні значення зміни стандартної ентальпії супроводжуються позитивними змінами стандартної ентропії процесу міцелоутворення у змішаній міцелярній системі. Зростання  $\Delta S^0$  процесу міцелоутворення пов'язане з переходом азобарвника з водного до міцелярного середовища та спричинене збільшенням ступенів свободи внаслідок розчинення.

Для підтвердження солюбілізації азобарвника у міцелях ЦТАБ було проведено спектрофотометричне дослідження розчинів індивідуального МЧ та системи МЧ–ЦТАБ. В електронному спектрі розчину МЧ у водному аміаку (рН~10) реєструється смуга поглинання з максимумом при 432 нм (рис. 5,а). Зростання концентрації ЦТАБ приводить до гіпсохромного зсуву смуги поглинання до 420 нм завдяки виникненню взаємодії між молекулами азобар-

Таблиця 2

Величини критичної концентрації міцелоутворення, одержані шляхом аналізу кондуктометричних даних з використанням різних методів

Міцелярна система	Т, К	Метод						
		Вільямса		першої похідної			Карпени	
		ККМ, ммоль/л	ККМ, ммоль/л	$R^2$	$\chi^2$	ККМ, ммоль/л	$R^2$	$\chi^2$
МЧ–ЦТАБ	293	0,80	0,797	0,872	92,03	0,775	0,998	0,84
	303	0,88	0,826	0,891	72,34	0,824	0,999	0,66
	313	1,04	1,083	0,532	331,19	–	0,996	7,12

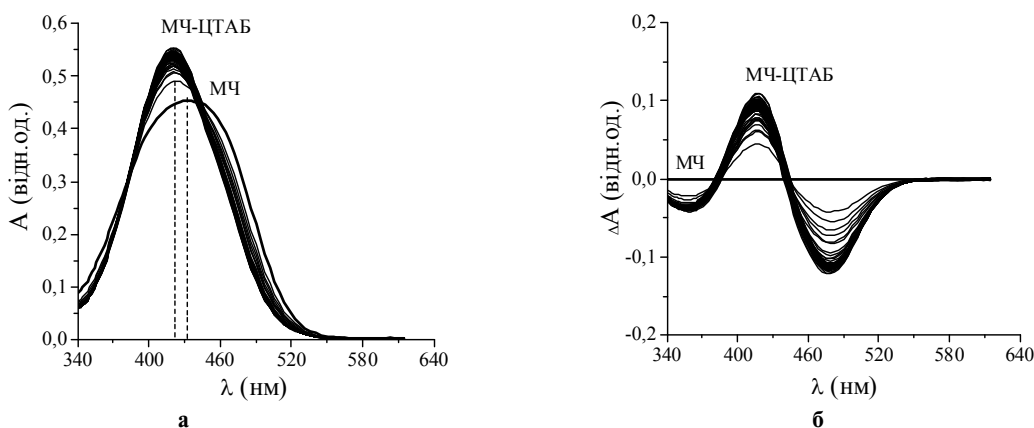


Рис. 5. Спектри пропускання (а) та диференційні криві пропускання (б) МЧ та міцелярної системи МЧ–ЦТАБ з різною концентрацією ЦТАБ при температурі 293 К

вника та ПАР з утворенням іонних комплексів у преміцелярній ділянці чи вбудовуванням МЧ у міцели ЦТАБ у постміцелярній (рис. 5,а). Внаслідок зміни середовища навколо молекул азобарвника відбувається суттєва зміна інтенсивності смуги поглинання. Малі концентрації ЦТАБ спричиняють гіперхромний ефект на смугу поглинання азобарвника у міцелярній системі МЧ ЦТАБ порівняно зі спектром індивідуального МЧ (рис. 5,а). Однак, зростання інтенсивності смуги поглинання припиняється при концентраціях ЦТАБ, що перевищують 0,8 ммоль/л. Це може бути зумовлено формуванням міцел з розчиненим у них азобарвником.

Як свідчать результати спектрофотометричних досліджень, середовище, в якому знаходяться молекули азобарвника, має суттєвий вплив на спектральні характеристики МЧ. Перехід азобарвника з полярного водного середовища до міцелярного, полярність якого змінюється від напівполярного біля позитивно заряджених четвертинних амонієвих груп до неполярного у центрі міцели, утвореної вуглеводневими ланцюгами, зумовлює зміни у спектрі пропускання.

У даній роботі, диференційну спектроскопію було використано для одержання кількісних характеристик солюбілізації азобарвника в міцелярному середовищі. На рис. 5,б та 6 показано диференційні спектри пропускання та залежність диференційної оптичної густини МЧ від концентрації ЦТАБ. Як видно з рис. 6, величини диференційної оптичної густини, що безпосередньо пов'язані з кількістю розчиненого у міцелях азобарвника на постміцелярній ділянці, зростають зі збільшенням концентрації ЦТАБ.

Величини константи зв'язування та коефі-

цієнта розподілу для міцелярної системи МЧ–ЦТАБ розраховували з графічної залежності, побудованої у координатах модифікованого рівняння Бенеші-Гільдебрандта та Кавамури [12,13] (рівняння (6), (7), рис. 7, табл. 3).

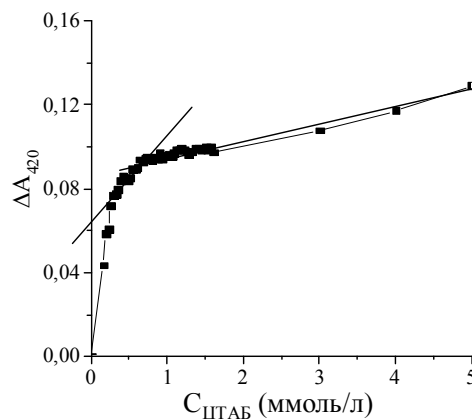
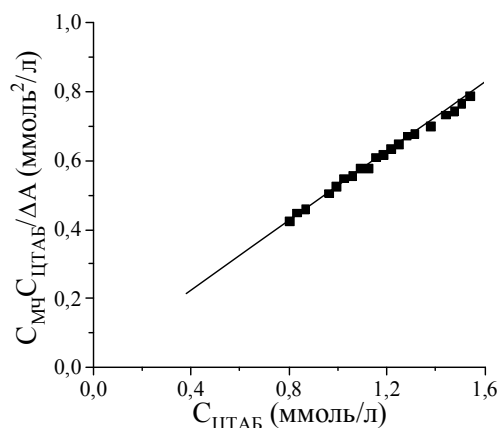
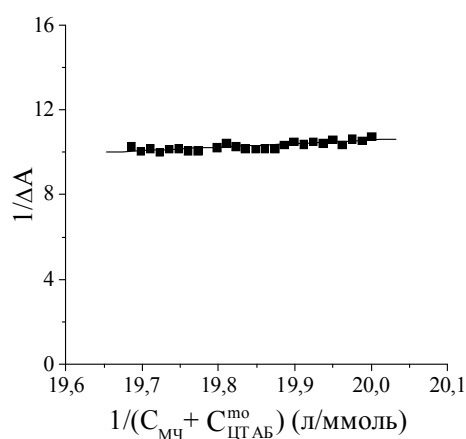


Рис. 6. Залежність диференційної оптичної густини МЧ від концентрації ЦТАБ при температурі 293 К

Константа зв'язування характеризує спорідненість між азобарвником та міцелою ПАР, тоді як коефіцієнт розподілу відображає співвідношення концентрацій азобарвника у водному та міцелярному середовищі. Одержані для МЧ величини  $K_b$  та  $K_x$ , що добре узгоджуються з представленими у літературі даними для інших азобарвників [7,14], дають змогу припустити, що молекули МЧ розташовуються в напрямку від оболонки до центру міцели. Головними рушійними силами солюбілізації азобарвника міцелями ЦТАБ, що забезпечують високе значення константи зв'язування, є електроста-



а



б

Рис. 7. Графічне зображення даних диференційної спектроскопії для системи МЧ–ЦТАБ при температурі 293 К у координатах модифікованого рівняння Бенеші Гільдебрандта (а) та Кавамури (б)

Таблиця 3

Величини константи зв'язування, коефіцієнта розподілу та зміни стандартної вільної енергії розподілу для мицелярної системи МЧ–ЦТАБ при температурі 293 К

Азобарвник	$K_b$ , л/моль	$K_c$ , л/моль	$K_x$	$\Delta G_x^0$ , кДж/моль
МЧ	$8,71 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^5$	-18,5

тичне протягування, водневі зв'язки та гідрофобні взаємодії. Утворення асоціатів МЧ та ЦТАБ відбувається в результаті електростатичних взаємодій, які виникають між дисоційованою карбоксильною групою азобарвника та позитивно зарядженими четвертинними амонієвими групами ПАР. Інша частина молекули азобарвника орієнтована всередину міцели, проникаючи глибше між вуглеводневими ланцюгами ЦТАБ завдяки гідрофобним взаємодіям. Таким чином, карбоксильна група МЧ знаходиться поблизу поверхні міцели, в той час як решта молекули розташовується вздовж вуглеводневих груп ЦТАБ.

Термодинаміка переходу молекул азобарвника з водного у мицелярне середовище описується зміною стандартної вільної енергії розподілу. Негативне значення  $\Delta G_x^0$  для системи МЧ–ЦТАБ, розраховане за рівнянням (8), доводить спонтанний характер розподілу азобарвника між водним середовищем та мицелою.

#### Характеристика амінокремнеземів типу МСМ-41

Мезопористу структуру синтезованих органокремнеземів було охарактеризовано методами низькотемпературної адсорбції десорбції азоту та рентгенофазового аналізу. З рис. 8 видно,

що використання змішаних міцел МЧ–ЦТАБ у золь-гель синтезі амінокремнезему приводить до формування досконалішої мезопористої структури МЧ<sub>інк</sub>–NH<sub>2</sub>–МСМ-41 порівняно з NH<sub>2</sub>–МСМ-41.

При цьому профіль ізотерм змінюється, набуваючи вигляду, характерного для ізотерм типу IV з петлею гістерезису типу H3 за класифікацією ІЮПАК (рис. 8). Утворення моношару адсорбату на стінках мезопор супроводжується лінійним зростанням адсорбції при відносних тисках до 0,2, що змінюється значним поглинанням азоту при  $p/p_0=0,25-0,35$  та різким стрибком на ізотермі адсорбції. Введення МЧ як складової частини змішаних міцел у реакційне середовище золь-гель синтезу приводить до суттєвого зростання питомої поверхні, загального об'єму пор, зменшення вмісту пор більшого діаметру та помітного звуження пор меншого діаметру (рис. 8). Очевидно, зменшення розміру пор у синтезованому МЧ<sub>інк</sub>–NH<sub>2</sub>–МСМ-41 кремнеземі пов'язане з виникненням гідрофобних взаємодій між молекулами ЦТАБ та ароматичною частиною азобарвника, які змушують його проникати глибше у міцели.

Вплив мицелярної системи МЧ–ЦТАБ на формування гексагонально впорядкованої мезо-

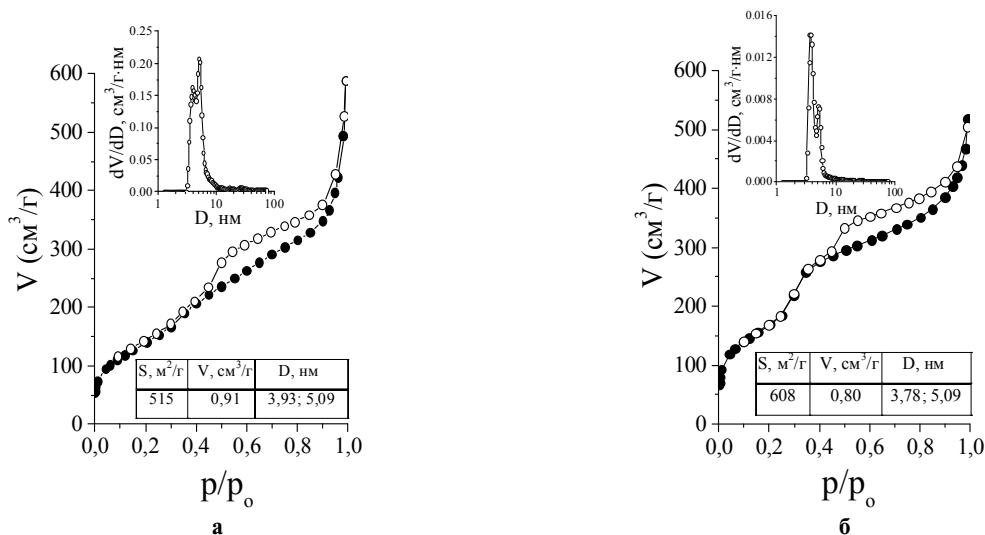


Рис. 8. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на органокремнеземах NH<sub>2</sub>–МСМ-41 (а) та МЧ<sub>інк</sub>–NH<sub>2</sub>–МСМ-41 (б). На вкладених рисунках надано розподіл пор за розмірами та структурні характеристики відповідних органокремнеземів



пористої структури було досліджено методом рентгенофазового аналізу. У той час, як на дифрактограмі  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  реєструється лише один рефлекс низької інтенсивності при  $2\theta=2,25^\circ$ , що відповідає площині (100), дифрактограма  $\text{MCH}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-MCM-41}$ , поряд з аналогічним дифракційним піком при  $2\theta=2,10^\circ$ , містить також два піки низької інтенсивності при  $2\theta$ , що складає 3,55 та  $4,15^\circ$ , які належать площинам (110) та (200) (рис. 9).

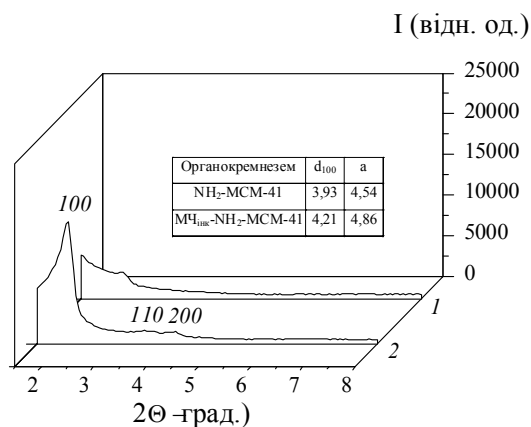


Рис. 9. Дифрактограми  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  (1) та  $\text{MCH}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-MCM-41}$  (2)

Зростання інтенсивності дифракційного піку площини (100) при використанні змішаних міцел  $\text{MCH}\text{-ЦТАБ}$  як темплату та поява двох додаткових рефлексів на ділянці більших кутів свідчать про формування кремнеземного матеріалу з мезопористою структурою, що має чітко виражений дальній порядок. Оскільки одержані амінокремнеземи мають впорядковану мезопористу структуру, для них були розраховані міжплощинні відстані ( $d_{100}$ ) та параметри елементарної комірки (a), які відображають відстані між центрами найближчих каналів пор (рис. 9).

#### Висновки

Методами кондуктометрії та електронної спектроскопії досліджено вплив МЧ на міцелоутворення ЦТАБ. На основі одержаних результатів з'ясовано будову змішаних міцел та показано принципову можливість використання системи  $\text{MCH}\text{-ЦТАБ}$  як темплату в золь-гель синтезі амінокремнезему типу  $\text{MCM-41}$ .

Аналіз кондуктометричних даних з використанням методів Вільямса, першої похідної та Карпени показав, що додавання МЧ до розчину ЦТАБ приводить до зменшення ККМ внаслідок його вбудовування у структуру міцели та

послаблення електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими четвертинними амонієвими групами ЦТАБ. Розраховані за результатами кондуктометричних вимірювань термодинамічні параметри свідчать про спонтанний перебіг процесу утворення змішаних міцел  $\text{MCH}\text{-ЦТАБ}$ , енергетичну вигідність солюбілізації МЧ міцелами ЦТАБ та збільшення ступенів свободи системи внаслідок розчинення МЧ у міцелярному середовищі.

На основі спектрофотометричних досліджень розчинів МЧ у присутності ЦТАБ проаналізовано вплив азобарвника на процес міцелоутворення та розраховано константу стійкості, коефіцієнт розподілу та зміну стандартної вільної енергії розподілу МЧ між водним та міцелярним середовищем. Встановлено, що електростатичні взаємодії між дисоційованою карбоксильною групою МЧ та позитивно зарядженою четвертинною амонієвою групою ЦТАБ мають вирішальне значення у проникненні азобарвника всередину міцели. Гідрофобні взаємодії, що виникають у подальшому між молекулою МЧ та гідрофобними вуглеводневими ланцюгами ЦТАБ, змушують азобарвник орієнтуватися в напрямку від оболонки міцели до її центру.

Показано, що змішані міцели  $\text{MCH}\text{-ЦТАБ}$  можуть бути використані як темплат у золь-гель синтезі амінокремнезему типу  $\text{MCM-41}$ . Структуру синтезованого матеріалу охарактеризовано методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та рентгенофазового аналізу. Доведено, що введення МЧ як складової частини змішаних міцел у золь-гель синтез приводить до суттєвого зростання питомої поверхні та загального об'єму пор, помітного зменшення діаметра пор та сприяє формуванню кремнеземного матеріалу з мезопористою структурою, що має чітко виражений дальній порядок.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Rosen M.J., Kunjappu J.T.* Surfactants and interfacial phenomena. – New York: John Wiley & Sons, 2012. – 600 p.
2. *Gohain B., Sarma S., Dutta R.K.* Protonated dye-surfactant ion pair formation between neutral red and anionic surfactants in aqueous submicellar solutions // *J. Mol. Liq.* – 2008. – Vol.142. – P.130-135.
3. *Intermolecular interactions between a dye and cationic surfactants: effects of alkyl chain, head group, and counterion / Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Gharibi H., Moradi M., Tehrani-Bagha A.R., Shahir A.A.* // *Coll. Surf. A.* – 2011. – Vol.380. – P.119-127.

4. Gohain B., Dutta R.K. Premicellar and micelle formation behavior of dye surfactant ion pairs in aqueous solutions: deprotonation of dye in ion pair micelles // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2008. – Vol.323. – P.395-402.

5. Bielska M., Sobczynska A. Prochaska K. Dye–surfactant interaction in aqueous solutions // *Dyes Pigm.* – 2009. – Vol.80. – P.201-205.

6. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates / Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol.114. – P.10834-10843.

7. Nazar M.F., Shah S.S., Khosa M.A. Interaction of azo dye with cationic surfactant under different pH conditions // *J. Surfactants Deterg.* – 2010. – Vol.13. – P.529-537.

8. Williams R., Phillips J.N., Mysels K.J. The critical micelle concentration of sodium laurylsulphate at 25°C // *Trans. Faraday Soc.* – 1995. – Vol.51. – P.728-737.

9. Kabir-ud-Din, Koya P.A. Effect of acetonitrile on the micellization and thermodynamic parameters of tetradecyltrimethylammonium bromide: conductometric and fluorimetric studies // *J. Mol. Liq.* – 2011. – Vol.158. – P.111-116.

10. Problems associated with the treatment of conductivity concentration data in surfactant solutions: simulations and experiments / Carpena P., Aguiar J., Bernaola-Galvan P., Carnero Ruiz C. // *Langmuir.* – 2002. – Vol.18. – P.6054-6058.

11. Tadros T.F. Applied surfactants – principles and applications. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 654 p.

12. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Л: Химия, 1985. – 248 с.

13. Partition coefficients of homologous w-phenylalkanols between water and sodium dodecyl sulfate micelles / Kawamura H., Manabe M., Miyamoto Y., Fujita Y., Tokunaga S. // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol.93. – P.5536-5540.

14. Photophysical investigations of carmoisine interacting with conventional cationic surfactants under different pH conditions / Nazar M.F., Murtaza S., Ijaz B., Asfaq M., Mohsin M.A. // *J. Dispersion Sci. Technol.* – 2015. – Vol.36. – P.18-27.

Надійшла до редакції 12.05.2020

#### PROSPECTS FOR THE USE OF MIXED MICELLAR STRUCTURES AS A TEMPLATE IN SYNTHESIS OF MCM-41-TYPE SILICAS

N.V. Roik \*, L.O. Belyakova, M.O. Dziajko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

\* e-mail: roik\_nadya@ukr.net

Formation of mixed micelles assisted by cetyltrimethylammonium bromide and methyl red was studied by means of conductometric and spectrophotometric methods. It follows from the analysis of conductometric dependences that the addition of azo dye leads to a decrease in critical micelle concentration of a long-chain quaternary ammonium salt. The respective thermodynamic parameters were calculated. The process of mixed micelles formation was stated to be spontaneous and the solubilization of azo dye by micelles of cetyltrimethylammonium bromide is profitable in terms of energy and accompanied by an increase in degrees of freedom of the system. Based on the data of spectrophotometric study of methyl red solutions in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, the values of stability constant, partition coefficient and change in the standard free energy of methyl red distribution between aqueous and micellar medium were calculated. It was found that electrostatic and hydrophobic interactions arising between azo dye and cetyltrimethylammonium bromide molecules cause the orientation of methyl red from the shell towards the center of the micelles. It was shown that mixed micelles can be used as a template in sol-gel synthesis of mesoporous aminosilica of MSM-41 type. The results of low-temperature nitrogen adsorption-desorption and X-ray analysis revealed that the introduction of methyl red as a part of mixed micelles into the reaction medium of sol-gel synthesis causes substantial increase in specific surface area and total pore volume, noticeable reduction of pore diameter, thereby contributing to the formation of silica material with a pronounced long-range ordered mesoporous structure.

**Keywords:** cetyltrimethylammonium bromide; methyl red; micelles; conductometry; electron spectroscopy; sol-gel synthesis; MCM-41.

#### REFERENCES

1. Rosen MJ, Kunjappu JT. *Surfactants and interfacial phenomena*. New York: John Wiley & Sons; 2012. 600 p.

2. Gohain B, Sarma S, Dutta RK. Protonated dye-surfactant ion pair formation between neutral red and anionic surfactants in aqueous submicellar solutions. *J Mol Liq.* 2008; 142: 130-135.

3. Rashidi-Alavijeh M, Javadian S, Gharibi H, Moradi M, Tehrani-Bagha AR, Shahir AA. Intermolecular interactions between a dye and cationic surfactants: effects of alkyl chain, head group, and counterion. *Colloids Surf A.* 2011; 380: 119-127.

4. Gohain B, Dutta RK. Premicellar and micelle formation behavior of dye surfactant ion pairs in aqueous solutions: deprotonation of dye in ion pair micelles. *J Colloid Interface Sci.* 2008; 323: 395-402.

5. Bielska M, Sobczynska A, Prochaska K. Dye–surfactant interaction in aqueous solutions. *Dyes Pigm.* 2009; 80: 201-205.

6. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc.* 1992; 114: 10834-10843.

7. Nazar MF, Shah SS, Khosa MA. Interaction of azo dye with cationic surfactant under different pH conditions. *J Surfactants Deterg.* 2010; 13: 529-537.

8. Williams RJ, Phillips JN, Mysels KJ. The critical micelle concentration of sodium lauryl sulphate at 25° C. *Trans Faraday Soc.* 1995; 51: 728-737.

9. Kabir-ud-Din, Koya PA. Effect of acetonitrile on the micellization and thermodynamic parameters of tetradecyltrimethylammonium bromide: conductometric and fluorimetric studies. *J Mol Liq.* 2011; 158: 111-116.

10. Carpena P, Aguiar J, Bernaola-Galvan P, Carnero Ruiz C. Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions: simulations and experiments. *Langmuir.* 2002; 18: 6054-6058.

11. Tadros TF. *Applied surfactants – principles and applications.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. 654 p.

12. Sverdlova OV. *Electronic spectra in organic chemistry.* Leningrad: Khimiya; 1985. 248 p. (in Russian).

13. Kawamura H, Manabe M, Miyamoto Y, Fujita Y, Tokunaga S. Partition coefficients of homologous  $\omega$ -phenylalkanols between water and sodium dodecyl sulfate micelles. *J Phys Chem.* 1989; 93: 5536-5540.

14. Nazar MF, Murtaza S, Ijaz B, Asfaq M, Mohsin MA. Photophysical investigations of carmoisine interacting with conventional cationic surfactants under different pH conditions. *J Dispersion Sci Technol.* 2015; 36: 18-27.