

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА  
НА ПРОСТРАНСТВЕННУЮ ОРИЕНТАЦИЮ МИЦЕЛЛ ТРИТОНА X-100© 2021 г. О. А. Федяева<sup>а,\*</sup>, Е. Г. Пошелюжная<sup>а</sup><sup>а</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

\*e-mail: kosatine@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 20.07.2020 г.

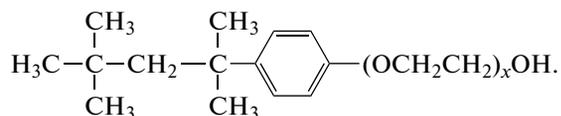
Методами турбидиметрии, оптической микроскопии, рефрактометрии и поляриметрии изучены оптические свойства коллоидных растворов неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-100. Показано, что его мицеллы имеют вид вытянутых эллипсоидов вращения, оптически активны, сохраняют ориентационный порядок и перемешаются под действием направленного светового потока в зависимости от концентрации раствора.

**Ключевые слова:** тритон X-100, мицеллы, оптическое вращение, оптическая активность, пространственная ориентация частиц

DOI: 10.31857/S004445372104004X

В работе представлены результаты исследования неизвестного ранее явления изменения пространственной ориентации мицелл неионогенного поверхностно активного вещества (НПАВ) Тритона X-100 под действием направленного светового потока.

Тритон X-100 представляет собой растворимый в воде полидисперсный препарат моно-*n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля, содержащий 9–10 оксиэтильных групп в молекуле:



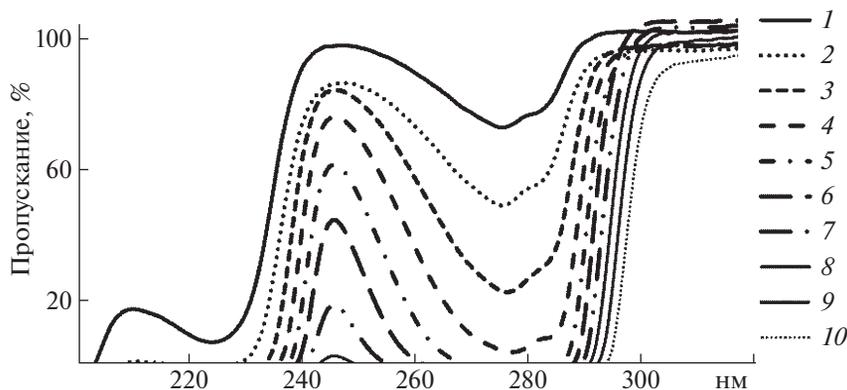
Он используется в биохимии для солюбилизации белков, липосахаридов и других гидрофобных молекул [1], стабилизации прямых эмульсий, а также как моющее средство в лабораториях.

Мицеллы Тритона X-100 в водных растворах изучаются давно [1–15]. Для описания их структуры были предложены две модели частиц – сферические [2–7] и эллипсоидальные [8–15]. Наиболее распространенной является гипотеза о том, что мицеллы данного вещества имеют форму сплюснутых эллипсоидов. Авторы работы [16] при исследовании Тритона X-100 в агрегированном состоянии установили, что при низких концентрациях его мицеллы являются почти сферическими, а при более высоких концентрациях – эллипсоидальными. Наши исследования мицелл

Тритона X-100, опубликованные в виде краткого сообщения [17], показали, что они имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения, которые могут изменять свою ориентацию по отношению к падающему свету в зависимости от концентрации раствора. В данной статье мы представляем более полную информацию об этом явлении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы НПАВ в области концентраций  $(0.1-51.2) \times 10^{-3}$  моль/л готовили из коммерческого препарата Triton X-100 фирмы SIGMA-ALDRICH и деионизованной воды, полученной на приборе “Водолей”. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ<sub>1</sub> и ККМ<sub>2</sub>) определяли кондуктометрическим методом на приборе Мультитест КСЛ. При 22°C они составили соответственно  $1.72 \times 10^{-4}$  и  $3.2 \times 10^{-3}$  моль/л [18]. Показатели преломления исходного препарата Triton X-100 и его водных растворов определяли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М. Количество оксиэтильных групп (*x*) в молекуле Тритона X-100 определяли сравнением значений молекулярной рефракции, определяемой на основании измерения коэффициента преломления с ее теоретической величиной, рассчитанной по правилу аддитивности из составляющих инкрементов рефракции [19]. Экспериментальное  $R_M^3$  и теоретическое  $R_M^T$  значения молекулярной рефракции рассчитывали по формулам:



**Рис. 1.** Спектры пропускания водных растворов Тритона X-100 при различной концентрации (моль/л): 1 –  $1 \times 10^{-4}$ , 2 –  $2 \times 10^{-4}$ , 3 –  $4 \times 10^{-4}$ , 4 –  $8 \times 10^{-4}$ , 5 –  $1.6 \times 10^{-3}$ ; 6 –  $3.2 \times 10^{-3}$ , 7 –  $6.4 \times 10^{-3}$ , 8 –  $1.28 \times 10^{-2}$ , 9 –  $2.56 \times 10^{-2}$ , 10 –  $5.12 \times 10^{-2}$ .

$$R_M^{\text{э}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho},$$

где  $n$  – показатель преломления ( $n = 1.4886$ );  $M$  – молекулярная масса;  $\rho$  – плотность вещества

$$R_M^T = \sum mR,$$

где  $m$  – число атомов или связей данного вида в молекуле;  $R$  – инкременты молекулярной рефракции.

Экспериментальное значение молекулярной рефракции Тритона X-100 составило  $168.465 \text{ см}^3/\text{моль}$ , а теоретическое значение для молекулы НПАВ, имеющей в своем составе 10 оксиэтильных групп ( $x = 10$ ), оказалось равным  $168.367 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Форму и ориентацию мицелл Тритона X-100 по отношению к падающему свету определяли методами турбидиметрии на приборе Spocol 1500 и оптической микроскопии на монокулярном микроскопе Биомед 2. Фотосъемку изображений с окуляра выполняли с помощью фотокамеры с разрешением  $3248 \times 2448$  пикселей. Измерения водородного показателя осуществляли с помощью комбинированного измерителя Seven Easy pH в комплекте с комбинированным электродом InLab 413.

Оптическую активность водных растворов НПАВ изучали измерением угла вращения плоскости поляризации с помощью кругового поляриметра СМ-3 при длине волны света  $\lambda = 589 \text{ нм}$  и толщине слоя раствора, равной 1 дм. Чувствительность поляриметра  $-0.04^\circ$ , погрешность в диапазоне от 0 до  $\pm 35^\circ$  не более  $\pm 0.04^\circ$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры пропускания водных растворов Тритона X-100, представленные на рис. 1, имеют характерные для феноксильных групп полосы поглощения в области 247–290 нм [20], интенсивность которых изменяется в зависимости от концентрации раствора. При длине волны падающего света, равной 246 нм, поглощение феноксильными группами отсутствует, а ослабление интенсивности падающего света, вероятнее всего, происходит за счет светорассеяния на мицеллах.

Для проверки данного предположения из спектров пропускания нами были выполнены расчеты мутности растворов и найдены эквивалентные радиусы мицелл по следующим формулам:

$$\tau = \frac{2.3D}{L} = \frac{-2.3 \lg T}{L},$$

$$V = \frac{\tau}{C_V k}, \quad r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}},$$

$$k = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2,$$

где  $D$  – оптическая плотность,  $T$  – пропускание,  $L$  – толщина слоя системы,  $V$  – объем частицы,  $r$  – радиус частицы,  $\tau$  – мутность системы,  $C_V$  – объемная доля дисперсной фазы,  $\lambda$  – длина волны ( $\lambda = \lambda_{\text{вак}}/n_2$ ),  $n_1$  – показатель преломления дисперсной фазы,  $n_2$  – показатель преломления дисперсионной среды.

Из графика, представленного на рис. 2, видно, что в зависимости от объемной доли Тритона X-100 ( $C_V$ ) растворы отличаются между собой оптическими свойствами. Можно выделить растворы,

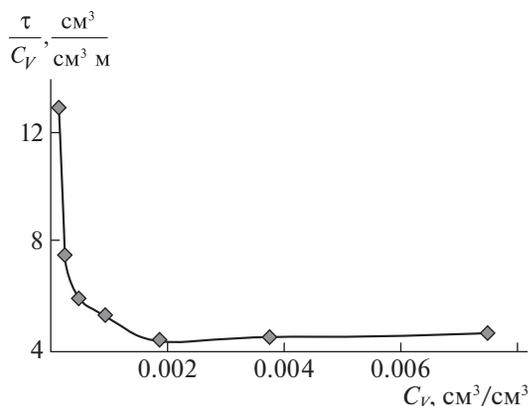


Рис. 2. Изменение мутности раствора от объемной доли Тритона X-100 при  $\lambda = 246$  нм.

для которых значение функции  $\frac{\tau}{C_V} = f(C_V)$  резко уменьшается с ростом объемной доли дисперсной фазы, и растворы, для которых эти значения плавно увеличиваются. Для растворов с объемной долей дисперсной фазы, равной  $(1.16-9.34) \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^3$ , эквивалентный радиус мицелл составил  $11.4 \text{ \AA}$ , а для растворов с содержанием дисперсной фазы  $(1.87-7.47) \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3$  он оказался равным  $6.4 \text{ \AA}$ .

Поскольку размеры мицелл и их форма не могут значительно изменяться с разбавлением растворов, полученные результаты можно объяснить эллипсоидальной формой частиц и их различной ориентацией по отношению к падающему свету. Полученный нами размер полуоси  $b$  ( $11.4 \text{ \AA}$ ) эллипсоидальных мицелл Тритона X-100 согласуются с литературными данными [9, 15]. Эти авторы, предположили, что мицеллы тритона X-100 имеют форму сплюснутого эллипсоида. Несмотря на то, что рассчитанные ими размеры полуоси  $b$  совпали и составляют  $10.4 \text{ \AA}$ , размеры полуоси  $a$  у них значительно различаются:  $20$  [15] и  $34 \text{ \AA}$  [9]. Если бы мицеллы имели форму сплюснутых эллипсоидов, вращающихся вокруг малой оси, то они имели бы одинаковый эквивалентный радиус независимо от их ориентации в растворе по отношению к падающему свету. Мицеллы, имеющие форму вытянутых эллипсоидов, при изменении их положения в растворе могут казаться как частицы с различными радиусами.

Согласно микроскопическими исследованиями микрокапли дисперсной фазы в системе Тритон X-100/*n*-гексан/вода имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения, большие оси которых направлены вдоль одного преимущественного направления. При концентрациях растворов НПАВ  $(0.17-0.8) \times 10^{-3}$  моль/л эллипсоиды располагаются перпендикулярно световому потоку (рис. 3), а в

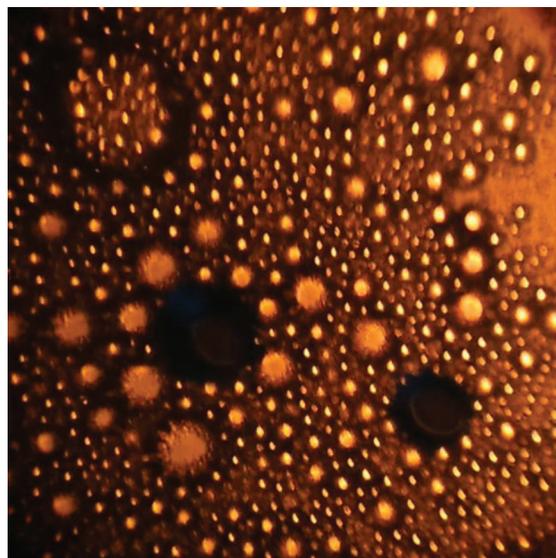


Рис. 3. Мицеллы эмульсии Тритона X-100 в *n*-гексане при концентрации  $1 \times 10^{-4}$  моль/л, ориентированные перпендикулярно световому потоку. Увеличение микроскопа 1600 крат.

более концентрированных растворах  $(1.6-51.2) \times 10^{-3}$  моль/л они имеют одинаковое с ним направление (рис. 4).

Изменение оптических свойств водных растворов Тритона X-100, обусловленных переориентацией его мицелл, можно наблюдать на кривой зависимости показателя преломления от концентрации НПАВ (рис. 5). Также как на кривой

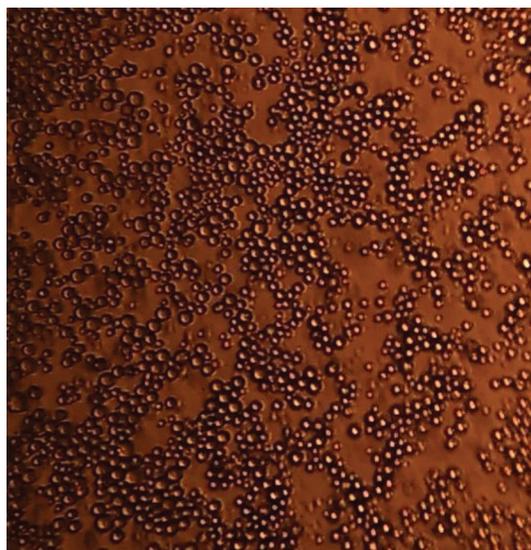


Рис. 4. Мицеллы эмульсии Тритона X-100 в воде при концентрации  $3.2 \times 10^{-3}$  моль/л, ориентированные по направлению светового потока. Увеличение микроскопа 1600 крат.

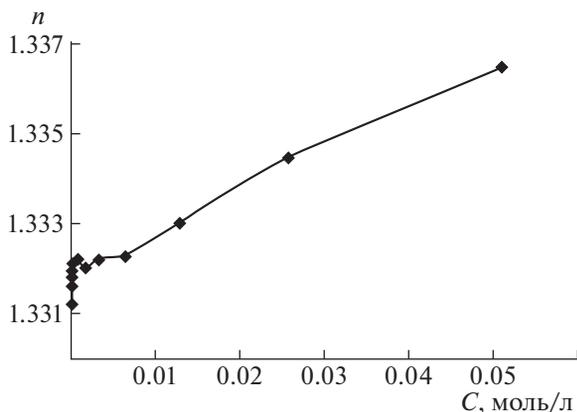


Рис. 5. Изменение показателя преломления водных растворов Тритона X-100 в зависимости от его концентрации.

изменения мутности (рис. 2), на данном графике можно выделить участки, соответствующие двум видам растворов. У первого вида растворов показатель преломления резко возрастает с ростом концентрации НПАВ. При достижении граничной концентрации, равной  $0.8 \times 10^{-3}$  моль/л, раствор меняет свои свойства и на кривой появляется небольшой максимум. Согласно микроскопическим исследованиям, в данных условиях происходит изменение ориентации мицелл по отношению к падающему свету. У растворов второго вида показатель преломления плавно увеличивается с ростом концентрации НПАВ.

Следует отметить, что водные растворы Тритона X-100 имеют ряд специфических свойств, характерных для нематических жидких кристаллов. К этим свойствам относятся эллипсоидальное строение мицелл, способных к вращению вокруг большой оси и перемещению в любых направлениях, сохранение ориентационного

порядка, коллективное изменение оптических свойств мицелл при внешних воздействиях. Учитывая, что жидкие кристаллы поворачивают плоскость поляризации света, то коллоидные растворы Тритона X-100 также могут быть оптически активны.

На рис. 6 представлена зависимость оптического вращения растворов от концентрации Тритона X-100. Из рисунка видно, что оптическая активность растворов в области ККМ<sub>1</sub> изменяется экстремально. Максимум оптического вращения соответствует концентрации НПАВ, равной  $4 \times 10^{-4}$  моль/л. При концентрации НПАВ  $3.2 \times 10^{-3}$  моль/л, соответствующей ККМ<sub>2</sub>, раствор становится ахиральным. Дальнейшее увеличение концентрации НПАВ приводит к появлению незначительной оптической активности растворов и затем резкому ее росту. При концентрациях  $(1.28-5.12) \times 10^{-2}$  моль/л оптическая активность плавно изменяется с увеличением концентрации НПАВ.

Полезную информацию о свойствах растворов Тритона X-100 можно получить из данных измерения водородного показателя (рис. 7). Оказалось, что все растворы имеют кислотный характер. Их pH изменяется через максимум, совпадающий с максимумом оптического вращения.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что рост оптической активности растворов тритона X-100 в области ККМ<sub>1</sub> обусловлен возникновением хиральных домицеллярных комплексов [21, 22], концентрация которых по мере образования мицелл уменьшается. Кислотный характер дисперсионной среды указывает на то, что на мицеллах протекает протолитическая реакция между адсорбированными молекулами воды с преимущественным переходом ионов гидроксония в раствор [18]. При концентрациях

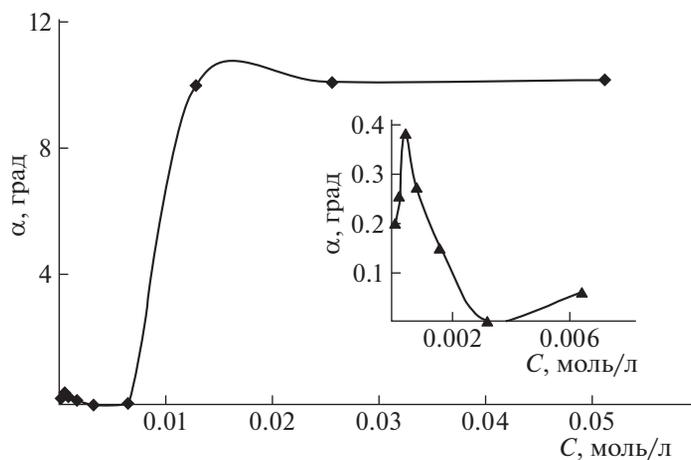


Рис. 6. Зависимость оптического вращения растворов от концентрации Тритона X-100 при 22°C.

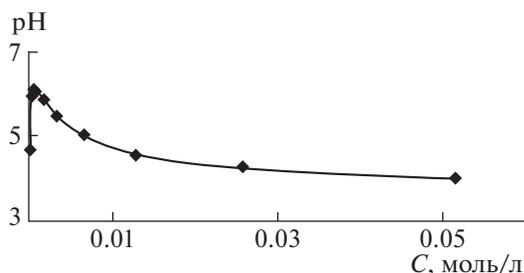


Рис. 7. Зависимость водородного показателя растворов от концентрации Тритона X-100.

НПАВ незначительно превышающих  $KKM_1$ , образуются нематические коллоидные системы, состоящие из эллипсоидальных мицелл [18], внутренняя часть которых состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, а внешняя часть образована гидратированными полярными группами. При второй критической концентрации  $KKM_2$  формирование полных мицелл заканчивается и начинает образовываться, вероятнее всего, лиотропная гексагональная жидкокристаллическая мезофаза [23]. В этот момент раствор оптически неактивен. Дальнейший рост концентрации хиральных жидкокристаллических ассоциатов сопровождается незначительным увеличением оптического вращения. И, наконец, резкое увеличение оптической активности можно отнести к формированию сплошной лиотропной гексагональной фазы.

В результате выполненных исследований установлено, что мицеллы Тритона X-100 имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения с размерами полуосей  $a = b = 11,4 \text{ \AA}$  и  $c = 25,5 \text{ \AA}$ . Эллипсоиды меняют свою ориентацию по отношению к падающему свету: при концентрациях растворов НПАВ  $(0,17-0,8) \times 10^{-3}$  моль/л они располагаются перпендикулярно световому потоку, а в более концентрированных растворах они имеют одинаковое с ним направление. Изменение оптических свойств растворов, обусловленных переориентацией мицелл, проявляется в виде небольшого максимума на концентрационной кривой показателя преломления.

Мицеллы Тритона X-100 обладают свойствами нематических жидких кристаллов. Они не только сохраняют ориентацию в растворе, управляемую светом, но и могут вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света в правую сторону. Оптическая активность растворов данного НПАВ обусловлена появлением хиральных домицеллярных комплексов, жидкокристаллических ассоциатов и лиотропной гексагональной

мезофазы. Оптическое вращение возникает выше точки Крафта и на концентрационном графике характеризуется выраженным максимумом в районе  $KKM_1$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kushner L.M., Hubbard W.D.* // J. of Physical Chemistry. 1954. V. 58. № 12. P. 1163.
2. *Biaselle C.J., Millar D.B.* // Biophysical chemistry. 1975. V. 3. № 4. P. 355.
3. *Corti M., Degiorgio V.* // Optics communications. 1975. V. 14. № 3. P. 358.
4. *Dennis E.A., Ribeiro A.A.* // ACS symposium series. 1976. № 34. P. 453.
5. *Ribeiro A.A., Dennis E.A.* // Biochemistry. 1975. V. 14. № 17. P. 3746.
6. *Ribeiro A.A., Dennis E.A.* // J. of Physical Chemistry. 1976. V. 80. № 16. P. 1746.
7. *Wright A.K.* // J. of Colloid and Interface Science. 1976. V. 55. № 1. P. 109.
8. *Brown W., Rymden R., Van Stam J. et al.* // J. of Physical Chemistry. 1989. V. 93. № 6. P. 2512.
9. *Robson R.J., Dennis E.A.* // Ibid. 1977. V. 81. № 11. P. 1075.
10. *Paradies H.H.* // Ibid. 1980. V. 84. № 6. P. 599.
11. *Rao K.S., Goyal P.S., Dasannacharya B.A. et al.* // Pragma. 1991. V. 37. P. 311.
12. *Charlton I.D., Doherty A.P.* // J. of Physical Chemistry B. 2000. V. 104. № 34. P. 8327.
13. *Goyal P.S., Menon S.V.G., Dasannacharya B.A., Thyagarajan P.* // Physical Review E. 1995. V. 51. № 3. P. 2308.
14. *Tanford C., Nozaki Y., Ronde M.F.* // J. of Physical Chemistry. 1977. V. 81. № 16. P. 1555.
15. *Baglione M., Poggi G., Ciolli G. et al.* // Materials. 2018. V. 11. № 7 (1144).
16. *Dencova P.S., Van Lokeren L., Verbruggen I., Willem R.* // J. of Physical Chemistry B. 2008. V. 112. № 35. P. 10935.
17. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnaya E.G.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2019. V. 93. № 12. P. 2559.
18. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnaya E.G.* // Ibid. 2020. V. 94. № 2. P. 327.
19. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л., 1983.
20. Мицеллообразование и солубилизация микроэмульсии / Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. Под ред. В.Н. Измайловой. М.: Мир, 1991. 763 с.
21. *Nekrasov A.G., Rusanov A.I.* // Colloid Journal. 2011. V. 73. № 4. P. 506.
22. *Rusanov A.I., Nekrasov A.G.* // Doklady Physical Chemistry. 2010. V. 434. Part 2. P. 166.
23. *Ghos H.N., Sapre A.V., RamaRao K.V.S.* // Chemical physics letters. 1996. V. 255. P. 49.