

*Քիմիա*

УДК 541.8+537.226.1

Ա. Վ. ԹՈՎՍԱՍՅԱՆ, Շ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

ԴԻՍԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ  
ԴՈԳԵՑԻԼՍՈՒԼՖԱՏԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ  
ՌԵԼԱՔՍԱՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

**Ներածություն:** Դիլեկտրիկ ռելաքսացիայի սպեկտրոսկոպիան (ԴՌՍ) առնչվում է բևեռային մոլեկուլներից կազմված նյութերի կողմից էլեկտրամագնիսական ալիքների կլանման հետ: ԴՌՍ-ը ուսումնասիրում է մակրոսկոպիկ նմուշի փոխազդեցությունը ժամանակի ընթացքում փոփոխվող էլեկտրական դաշտի հետ: Նրա առավելությունն այն է, որ հնարավորություն է տալիս ի հայտ բերել ոչ միայն կոնպլեքսների, մոլեկուլային ասոցիատների առկայությունը, այլ նաև քննարկել դրանց երկրաչափությունը և դինամիկան: Այն հատկապես զգայուն է միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների, այդ թվում նաև ոչ սպեցիֆիկ փոխազդեցությունների նկատմամբ:

ԴՌՍ-ի կիրառման կարևորագույն ասպարեզներից է միցելների կառուցվածքային և դինամիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը:

Տվյալ աշխատանքում խնդիր է դրվել ուսումնասիրել միցելների, մասնավորապես նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի միցելի դիլեկտրիկ ռելաքսացիայի վարքը ջրային և ջուր-դիմեթիլսուլֆոքսիդային լուծույթներում:

Հատկանշական է, որ մինչև այժմ, չնայած նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի տարածվածությանը, մանրամասն ուսումնասիրված չէ նրա դինամիկան՝ կառուցվածքային միավորների ժամանակային վարքը [1–3]: Բացի այդ, ՄԱՆ-ի լուծույթը հարմար մոդել է սպիտակուցներում և լիպիդներում հիդրոֆոբ փոխազդեցությունների գնահատման համար [4–8]: Ուսումնասիրվող համակարգի կարևորությունը նաև պայմանավորված է նրանով, որ դիմեթիլսուլֆոքսիդը (ԴՄՍՕ) ունի լայն կենսաբժշկական կիրառություն:

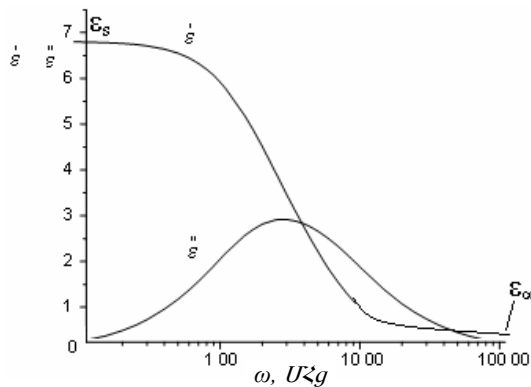
**Փորձարարական մաս:** Պատրաստվել են նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի ջրային և ջուր-դիմեթիլսուլֆոքսիդային լուծույթները հետևյալ մոլային բաժիններով.  $X_{\text{ԴՄՍՕ}}=0,2; 0,33; 0,5; 0,67; 0,8$ , որոնցից յուրաքանչյուրում նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի կոնցենտրացիան է  $0,018, 0,025, 0,052$  Մ:

Դիելեկտրիկ չափումները իրականացվել են դիելեկտրիկ ռելաքսացիայի 4 տարբեր սարքերի օգնությամբ, որոնցում օգտագործվում են ռեզոնատորային տրանսմիսիոն եղանակը՝ 0,3–0,4 ԳՀգ, ռեզոնատորային ռեֆլեքսիոն եղանակը՝ 6 ԳՀգ, ռեֆլեքսիոն եղանակը՝ 20 և 72 ԳՀգ:

Նյութի փոխազդեցությունը էլեկտրական դաշտի հետ արտահայտվում է մակրոսկոպիական պարամետրի՝ դիելեկտրիկ թափանցելիության միջոցով, որը կոմպլեքս թիվ է, բաղկացած է իրական և կեղծ մասերից.

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega):$$

$\epsilon''(\omega)$ -ն հաճախ ներկայացվում է որպես դիելեկտրիկ կորուստներ:  $\epsilon'(\omega)$  և  $\epsilon''(\omega)$  ֆունկցիաների կախումները հաճախությունից կոչվում են դիսպերսիայի և ադսորբցիայի կորեր, որոնք բոլոր դիելեկտրիկ նյութերի համար ունեն նույն տիպի ընթացք:  $\omega$  հաճախության մեծացման հետ  $\epsilon'(\omega)$ -ն մոնոտոն ընկնում է  $\epsilon_s$ -ից մինչև  $\epsilon_\infty$ , իսկ  $\epsilon''(\omega)$ -ն դուրս է գալիս  $\epsilon''(0)=0$ -ից, անցնում մաքսիմումով և կրկին իջնում 0-ի (նկ. 1):  $\epsilon_\infty$ -ը, որն անվանում են նաև բարձր հաճախությունների դիելեկտրիկ թափանցելիություն, կարող ենք գտնել  $\epsilon'(\omega)$ -ի էքստրապոլումից  $\omega \rightarrow \infty$  դեպքում: Մյուս կողմից, Մաքսվելի առնչությունից՝  $\epsilon_\infty \approx n_D^2$ , կարելի է բարձր հաճախության դիելեկտրիկ թափանցելիությունը գտնել բեկման ցուցչի քառակուսու միջոցով տեսանելի մարզի համար: ԴՌՍ-ի կլանման կորը չափազանց լայն է (սպեկտրոսկոպիայում դիտվող կլանման կորերի համեմատությամբ): Այդ պատճառով հաճախ զուտ տեխնիկապես հնարավոր չէ մեկ սարքի օգնությամբ գրանցել կլանման ամբողջ տիրույթը: Ուստի պետք է չափումները կատարել տարբեր սարքերի օգնությամբ: Մյուս կողմից, քանի որ ռելաքսացիայի



Նկ. 1. Դիելեկտրիկ թափանցելիության և դիելեկտրիկ կորուստի կախվածությունը հաճախությունից:

սպեկտրը չունի նուրբ կառուցվածք, բավական է միայն մի քանի չափման կետեր ստանալ:

Կլանման կորի չափազանց լայն լինելու պատճառով այն պատկերում ենք լոգարիթմական դիագրամի վրա (նկ. 1–4):

Կլանման կորի չափազանց լայն լինելու պատճառով այն պատկերում ենք լոգարիթմական դիագրամի վրա (նկ. 1–4):

Դիելեկտրիկ չափումների հարաբերական սխալը  $\epsilon'' > 1$  դեպքում կազմել է 3–5%,  $\epsilon'' < 1$  դեպքում՝ միջինը 8%, առանձին կետերի համար այն հասել է մինչև 30%, իսկ 72 ԳՀգ-ի դեպքում՝ մինչև 50%: Չափումները կատարվել են 20°C ջերմաստիճանի պայմաններում:

$\epsilon''$ -ին  $\epsilon'$ -ի հաշվարկը իրականացվել է AUST համակարգչային ծրագրի միջոցով: Սպեկտրների ապրոքսիմացիան և վերլուծությունը կատարվել է Quattro pro for Windows 5.0 ծրագրով, որը թույլ է տալիս ապրոքսիմացիայի համար միաժամանակ օգտագործել Դեբայի չորս կամ երեք և Քոուլ-Դևիդսոն-

նի մեկ ֆունկցիա: Ապրոքսիմացիայի և վերլուծության ճիշտ կատարման դեպքում, երբ փորձից ստացված կետերը համընկնում են սպեկտրի հետ, ծրագիրը հնարավորություն է տալիս, չունենալով ցածր հաճախության մարզում ( $U\zeta g$ -ային տիրույթում) էքսպերիմենտալ կետեր, ստանալ սպեկտրի շարունակությունը, ինչպես նաև գտնել մաքսիմումը, եթե այն գոյություն ունի:

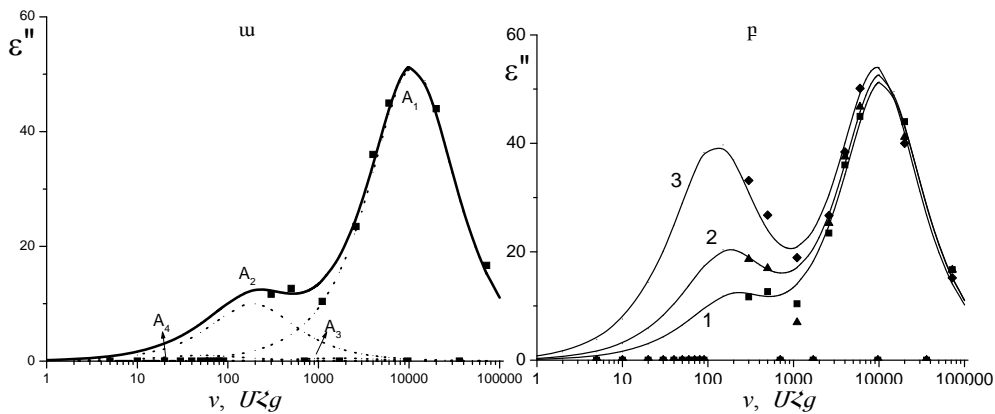
**Ստացված արդյունքները և դրանց քննարկումը:** Նախնական փուլում ուսումնասիրել ենք երկկոմպոնենտ համակարգը՝ նատրիումի դողեցիլսուլֆատի ջրային լուծույթը, և արդյունքները համեմատել ենք գրականությունում ստացված տվյալների հետ [9]:

Եթե համակարգում ընթանում են տարբեր ռելաքսացիոն պրոցեսներ, ապա սպեկտրալ բաղադրիչները անհրաժեշտ է քննարկել առանձին: Ինչպես և [9]-ում, այստեղ ևս ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթների դիէլեկտրիկ սպեկտրները նկարագրվում են չորս տարբեր դիէլեկտրիկ կլանումներով:

$$\varepsilon'' = \sum_{i=1}^n \frac{S\omega_i\tau_i}{1 + \omega_i^2\tau_i^2} :$$

Այդ չորս կլանումներն էլ նկարագրվում են Դեբայի ֆունկցիայով, այսինքն՝ Դեբայի կորեր են (նկ. 2):

Բարձր հաճախության ռելաքսացիան նշանակենք  $A_1$ -ով: Այն դիտվում է մաքուր ջրում, պայմանավորված է ջրի ռելաքսացիայով [9]: Ինչպես երևում է նկ. 2, բ-ից, ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց  $A_1$  ռելաքսացիան փոփոխություն չի կրում, այսինքն՝ S-ի (ռելաքսացիայի ուժի) և  $\tau$ -ի (ռելաքսացիայի ժամանակի) արժեքների փոփոխություն չկա: Այսինքն, երբ լուծիչը միայն ջուրն է, ապա ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումը չի ազդում ջրի մոլեկուլային ասոցիատների վրա:



Նկ. 2: Նատրիումի դողեցիլսուլֆատի ջրային լուծույթների դիէլեկտրիկ ռելաքսացիայի սպեկտրները. ա)  $C_{\text{MUL}}=0,018 U$ ; բ) 1 –  $C_{\text{MUL}}=0,018 U$ ; 2 –  $C_{\text{MUL}}=0,025 U$ ; 3 –  $C_{\text{MUL}}=0,052 U$ :

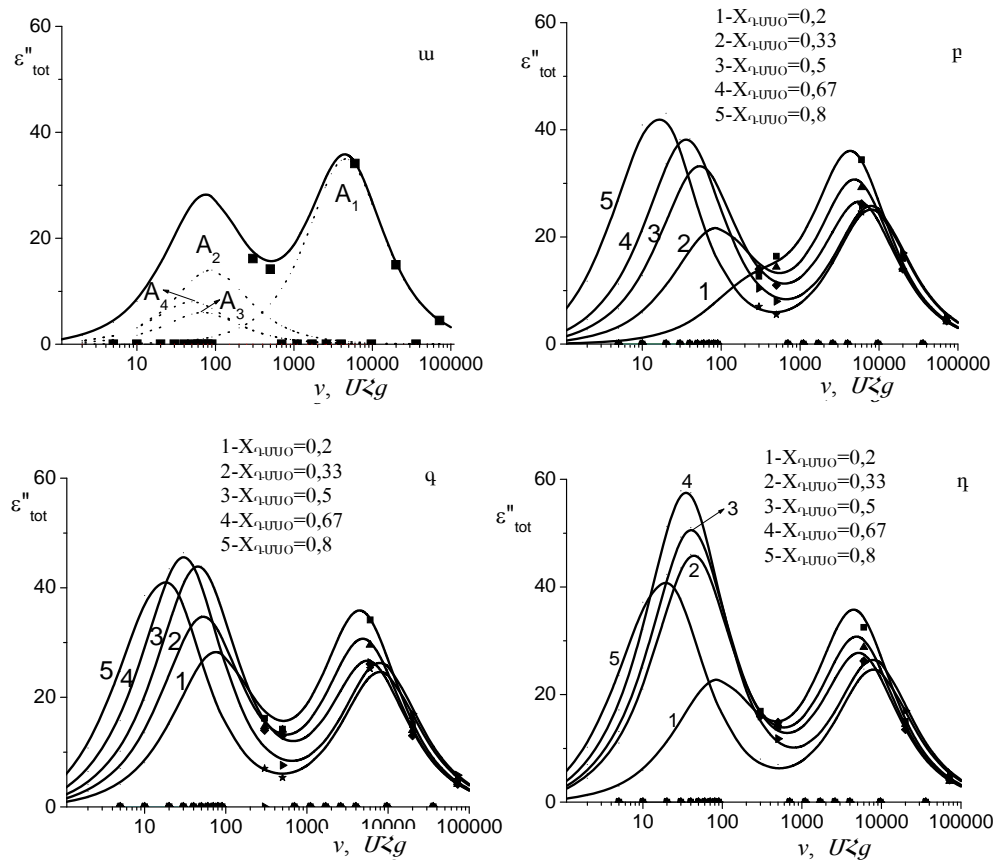
Ցածր հաճախություններում դիտվող երեք ռելաքսացիաները ( $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ) նկարագրում են լուծույթում նատրիումի դողեցիլսուլֆատի միցելի առանձին հիդրատային թաղանթները (նկ. 2, ա):  $A_2$ -ը նկարագրում է միցելի մակերևութային դիֆուզիայի թաղանթը,  $A_3$ -ը՝ հիդրատային թաղանթը, իսկ  $A_4$ -ը՝ իոնական ամպը: ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հանգեցնում է այդ երեք կլանումների ռելաքսացիայի ուժի՝ S-ի և ռելաքսացիայի ժամանակի՝  $\tau$ -ի

արժեքների մեծացմանը: Միաժամանակ դիտվում է տեղաշարժ դեպի ավելի ցածր հաճախությունների մարզը: Այս դիտարկումները վկայում են, որ նատրիումի դողեցիլսուլֆատի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ լուծույթում սկսում են գերակշռել միգելի՝ որպես առանձին գոյացման, դիելեկտրիկ կլանումները:

Ստացվածը համընկնում է գրականությունից հայտնի արդյունքների հետ [9, 10] և հաստատում է ՄԱՆ պարունակող համակարգերի ուսումնասիրելու մեր սարքի հնարավորությունը :

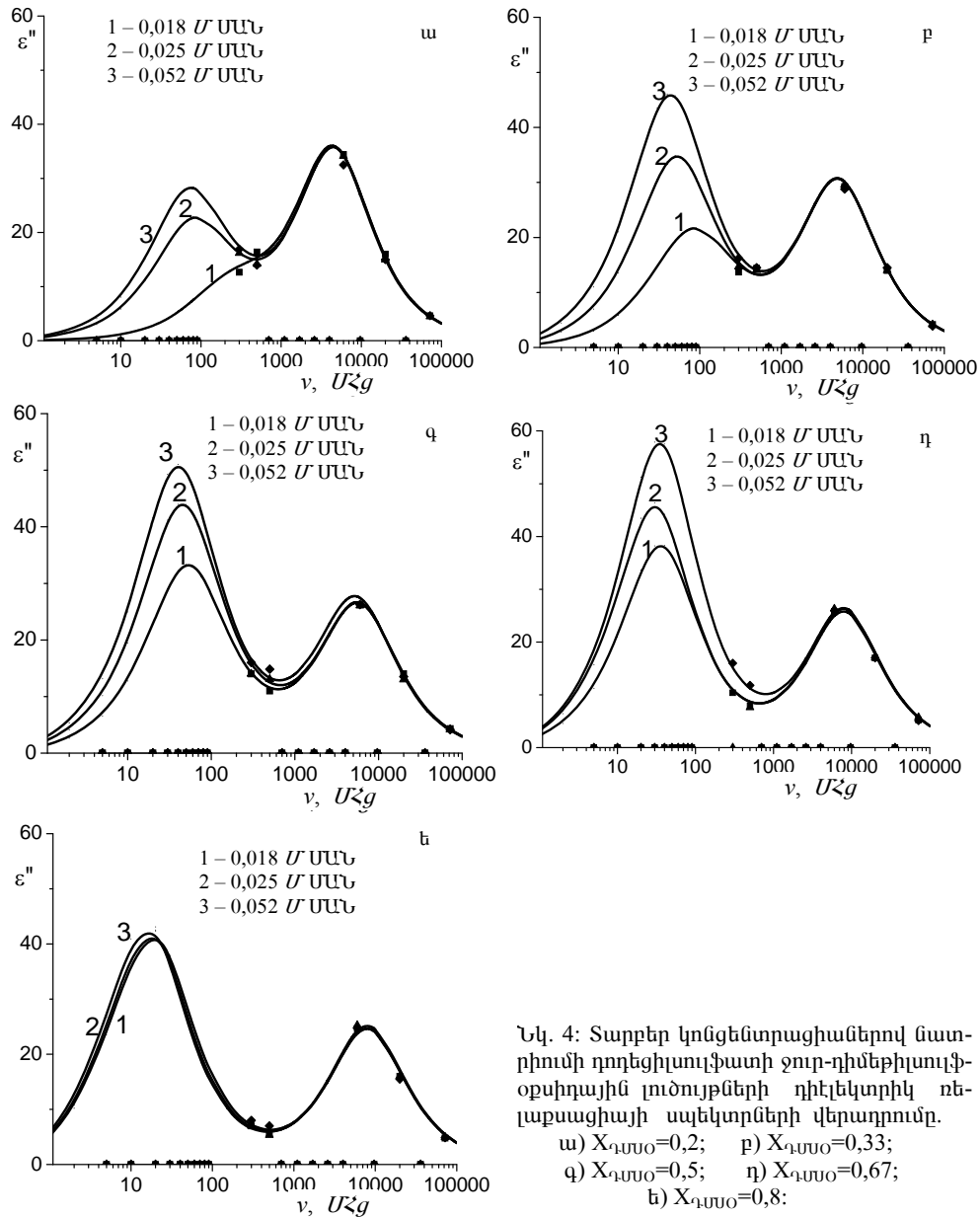
Այժմ անցում կատարենք եռկոմպոնենտ համակարգի, լուծույթում ավելացնելով դիմեթիլսուլֆոբսիդ (նկ. 3):

Ի տարբերություն ջրային լուծույթի, այս դեպքում ՄԱՆ-ի և ԳՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց  $A_1$  ռելաքսացիայի (ջուր-ջուր) S-ի և  $\tau$ -ի արժեքները նվազում են: Այսինքն, երբ լուծիչ է ԳՄՍՕ-ջուր համակարգը, ապա ԳՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հանգեցնում է ջուր-ջուր մոլեկուլային ասոցիատների քայքայմանը, իսկ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի փոփոխությունը այս լուծիչի դեպքում ևս ազդեցություն չունի ջրի դիելեկտրիկ կլանման վրա:



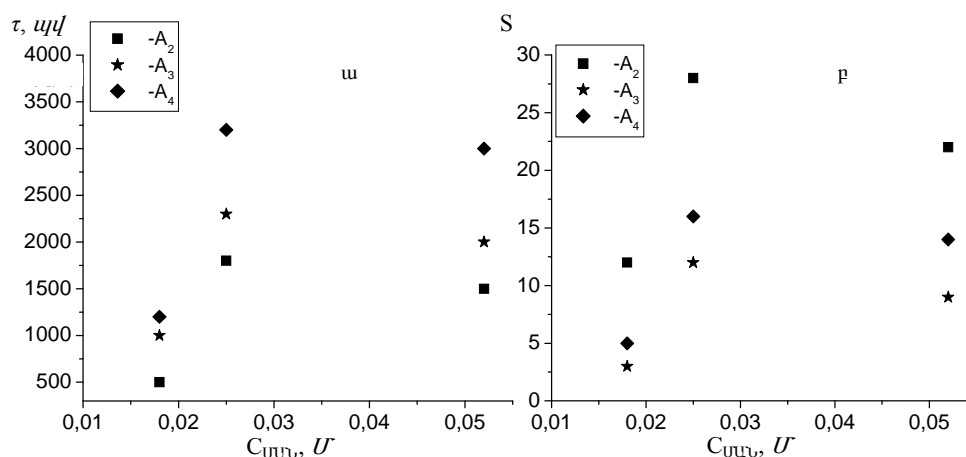
Նկ. 3: Նատրիումի դողեցիլսուլֆատի ջուր-դիմեթիլսուլֆոբսիդային լուծույթների դիելեկտրիկ ռելաքսացիայի սպեկտրները. ա)  $X_{\text{ԳՄՍՕ}}=0,2$ ; բ)  $C_{\text{ՄԱՆ}}=0,018 \text{ U}$ ; գ)  $C_{\text{ՄԱՆ}}=0,025 \text{ U}$ ; զ)  $C_{\text{ՄԱՆ}}=0,052 \text{ U}$ :

Միևնույն բաղադրությամբ լուծիչում տարբեր կոնցենտրացիաներով ՄԱՆ-ի դիէլեկտրիկ ռելաքսացիայի սպեկտրների վերադրումից հետևում է (նկ. 4), որ ԳՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հանգեցնում է սպեկտրների վերադրմանը, այսինքն ԳՄՍՕ–ԳՄՍՕ, ԳՄՍՕ–ջուր փոխազդեցությունները ճնշում են միգելում առկա փոխազդեցությունները: Ավելին, երբ  $X_{ԳՄՍՕ}=0,8$ , (նկ. 4, ե)), ապա այդ սպեկտրները ամբողջովին վերադրվում են:



Նկ. 5-ում բերված է միգելը նկարագրող երեք դիէլեկտրիկ ռելաքսացիաների ( $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ) S-ի և  $\tau$ -ի կախվածությունը ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայից:

ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հանգեցնում է այդ արժեքների մեծացմանը, այսինքն առաջանում են ավելի կայուն և երկարակյաց կոմպլեքսներ: Սակայն  $X_{\text{գլխո}}=0,2$  դեպքում և՛ S-ի, և՛  $\tau$ -ի արժեքները անցնում են մաքսիմումով, որտեղ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիան  $0,025 U$  է:



Նկ. 5: Միցելը նկարագրող երեք դիֆֆերենցիալ ռելաքսացիաների  $\tau$ -ի և  $S$ -ի կախվածությունը ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայից. ա)  $X_{\text{գլխո}}=0,2$ ; բ)  $X_{\text{գլխո}}=0,2$ :

Ենթադրվում է, որ ՄԱՆ-ԳՄՍՕ-ջուր փոխազդեցությունը գործում է հենց  $X_{\text{գլխո}}=0,2$  դեպքում, երբ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիան  $0,025 U$  է: Այսպիսով, դիֆֆերենցիալ ռելաքսացիայի սպեկտրների քանակական վերլուծությունից հետևում է, որ նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի միցելը նկարագրվում է երեք կորերով: Առաջինը պայմանավորված է դիֆուզիայի թաղանթով, երկրորդը՝ հիդրատային թաղանթով, իսկ երրորդը՝ իոնական ամպով: Բաղադրիչների ռելաքսացիայի ժամանակի և ռելաքսացիայի ուժի ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայից ունեցած կախվածությունից հետևում է, որ ՄԱՆ-ջուր-ԳՄՍՕ երկուստեք համակարգում երկարակյաց և կայուն մոլեկուլային ասոցիատներ առաջանում են ՄԱՆ-ի  $0,025 U$  կոնցենտրացիայով ջուր-դիմեթիլսուլֆոքսիդային ( $X_{\text{գլխո}}=0,2$ ) լուծույթում:

Ֆիզիկական և կոլոիդ քիմիայի ամբիոն

Ստացվել է 29.09.2008

#### Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. **Barchini R. and Pottel R.** J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 7899.
2. **Lanzi L, Carla M., Gambi C.** J. of Non-Crystalline Solids, 2005, v. 351, p. 2866.
3. **Buchner R.** J. Phys. Chem., 2001, v. 105, p. 2906.
4. **Markarian S.A., Bonora S., Bagramyan K.A., Arakelyan V.B.** Cryobiology, 2004, v. 49, p. 1.
5. **Markarian S.A., Poladyan A.A., Kirakosyan G.R., Trchounian A.A., Bagramyan K.A.** Lett. Appl. Microbiol., 2002, v. 34, p. 417.
6. **Markarian S.A., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S.** J. Solut. Chem., 2005, v. 34, p. 361.
7. **Bonora S., Fini G., Trincherio A., Markarian S.A.** Ital. J. Biochem., 2003, v. 52, p. 238.
8. **Арутюнян Л.Р., Маркарян Ш.А.** Коллоидный журнал, 2007, т. 69, с. 444.

9. **Buchner R., Baar C., Fernandez P., Schrodle S., Kunz W.** J. of Mol. Liquids, 2005, v. 118, p. 180.
10. **Lanzi L.** Rev. Sci. Instrum., 2002, v. 73, p. 3085.

A. V. TOVMASIAN, Sh. A. MARKARIAN

## ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

### Резюме

Исследовано диэлектрическое релаксационное поведение додецилсульфата натрия (ПАВ) в водном и водно-диметилсульфоксидном (ДМСО) растворах.

Из анализа спектров диэлектрической релаксации следует, что в трехкомпонентной системе ПАВ–вода–ДМСО стабильные молекулярные ассоциаты образуются в растворе, где  $X_{\text{ДМСО}}=0,2$ , а  $C_{\text{ПАВ}}=0,025 \text{ M}$ .

A. V. TOVMASIAN, Sh. A. MARKARIAN

## INFLUENCE OF DIMETHYLSULFOXIDE ON THE DIELECTRIC RELAXATION OF SODIUM DODECYLSULFATE MICELLES

### Summary

Dielectric relaxation behavior of sodium dodecylsulfate in aqueous solutions of dimethylsulfoxide has been investigated by virtue of dielectric relaxation spectroscopy.

It has been shown that in the ternary system SDS–water–DMSO stable micelles are formed at  $X_{\text{DMSO}}=0,2$  and  $C_{\text{SDS}}=0,025 \text{ M}$ .