

Известия высших учебных заведений

Издание Ивановского государственного химико-технологического университета
ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



Научно-технический журнал

Основан в январе 1958 года.

Выходит 12 раз в год.

Новый сайт журнала здесь:

<http://journals.isuct.ru/ctj>

АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ (-20, -40) ИЗ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАРАФИНА

- [Гросул А.А.](#)
- [Стрельцова Е.А.](#)
- [ХИМИЯ неорганич., органич., аналитич., физич., коллоидная, высокомолекулярных соединений](#)

Изучена адсорбция Твинов (Твин-20, Твин-40) из бинарных водных растворов различного состава с додецилсульфатом натрия (ДДСН) на низкоэнергетической поверхности парафина. Показано, что при адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов парафином наблюдается эффект синергизма при образовании смешанного адсорбционного слоя на твердой поверхности. Согласно подходу Розена, рассчитаны состав смешанного адсорбционного слоя и параметры межмолекулярного взаимодействия между молекулами Твинов и ДДСН. Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активное вещество, парафин

2014, Т. 57, № 6, Стр. 34-38

Е.А. Стрельцова, А.А. Гросул

**АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ (-20, -40) ИЗ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА
ПОВЕРХНОСТИ ПАРАФИНА**

(Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии; e-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua,
A-Grosul-11@yandex.ua)

Изучена адсорбция Твинов (Твин-20, Твин-40) из бинарных водных растворов различного состава с додецилсульфатом натрия (ДДСН) на низкоэнергетической поверхности парафина. Показано, что при адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов парафином наблюдается эффект синергизма при образовании смешанного адсорбционного слоя на твердой поверхности. Согласно подходу Розена рассчитаны состав смешанного адсорбционного слоя и параметры межмолекулярного взаимодействия между молекулами Твинов и ДДСН.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активное вещество, парафин.

Вводная часть. В последние годы внимание исследователей привлечено к изучению адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) из водных растворов на твердых поверхностях. Подобные исследования играют важную роль в моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ, а также позволяют эффективно использовать последние для управления процессами, протекающими в дисперсных системах [1-3].

Свойства смешанных систем ПАВ отличаются от свойств составляющих их индивидуальных компонентов. Поэтому возможно

неаддитивное поведение смесей ПАВ, приводящее к проявлению синергизма или антагонизма по отношению к адсорбции ПАВ на твердых поверхностях [4, 5].

В данной работе представлены результаты изучения взаимного влияния анионного и неионогенных ПАВ на их адсорбцию из бинарных водных растворов на низкоэнергетической поверхности парафина.

Объектами исследования служили: анионное ПАВ (АПАВ) – предварительно однократно перекристаллизованный ДДСН фирмы Fluka марки ч. и неионогенные ПАВ (НПАВ) – Твин-20 (оксиэтильный монолаурат сорбитана), Твин-40 (оксиэтильный монопальмитат сорбитана) фирмы Acros Organics марки ч.д.а. Смешанные системы Твин-20 – ДДСН и Твин-40 – ДДСН изучены в концентрационных пределах $(1,5-5,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Мольная доля (n) Твина в растворе составляла 0,2; 0,5; и 0,8. Растворы готовили на дистиллированной воде с электропроводностью $2 \cdot 10^{-3}$ См/см и рН 5,6. Эксперименты проводили при температуре 291 – 293 К.

В качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина, приготовленную и обработанную по методике [6]. Средний радиус частиц составляет $2 \cdot 10^{-5}$ м. Удельная поверхность частиц парафина равна 0,2 м²/г.

Величину адсорбции Твинов и ДДСН определяли по убыли их концентрации в растворе в результате процесса адсорбции. Анализ растворов на остаточное содержание Твинов и ДДСН после адсорбции проводили фотоколориметрически по стандартным методикам [7, 8] соответственно.

Результаты и их обсуждение. Проведенные исследования показали, что адсорбция Твинов и ДДСН из бинарных растворов превышает их адсорбцию из индивидуальных растворов при одинаковых равновесных концентрациях. Это, по-видимому, связано с избыточным взаимодействием в адсорбционных слоях разных по природе ПАВ. Другими словами, наблюдается эффект синергизма при образовании смешанного

адсорбционного слоя на твердой поверхности парафина во всем исследуемом интервале соотношений Твин – ДДСН (рис. 1,2).

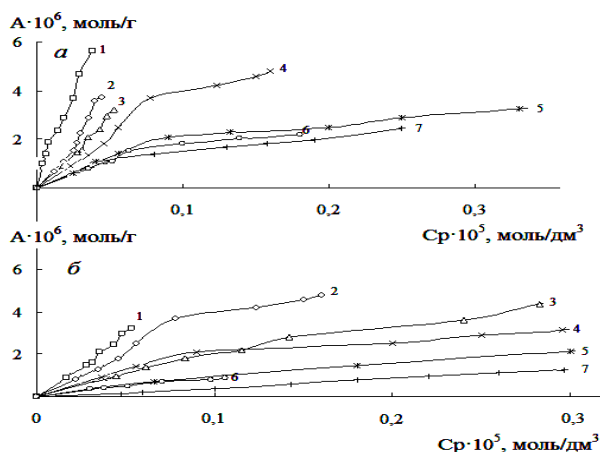


Рис. 1. Изотермы адсорбции *а)* Твина-20 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с *п* (Твина) 0,2 (5), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН - Твин-20 с *п* (Твина) 0,2 (6), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; *б)* ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-20 с *п* (Твина) 0,2 (4), 0,5 (3) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН - Твин-20 с *п* (Твина) 0,2 (5), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

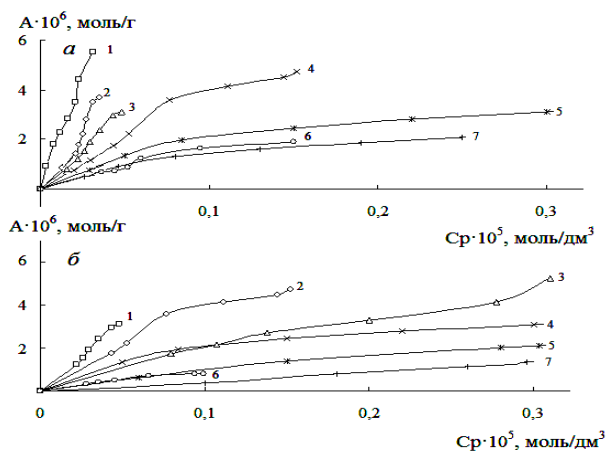


Рис. 2. Изотермы адсорбции *а)* Твина-40 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с *п* (Твина) 0,2 (6), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН - Твин-40 с *п* (Твина) 0,2 (5), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; *б)* ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-40 с *п* (Твина) 0,2 (5), 0,5 (3) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН - Твин-40 с *п* (Твина) 0,2 (4), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

Движущей силой адсорбции является неспецифическое дисперсионное взаимодействие между неполярной поверхностью парафина и углеводородными радикалами ПАВ. Вследствие этих взаимодействий полярные группы ориентируются в объем раствора, а гидрофильность

поверхности с увеличением концентрации ПАВ будет увеличиваться до образования насыщенного адсорбционного слоя на твердой поверхности. Изотермы адсорбции имеют форму, близкую к форме изотерм L-типа по классификации Джайлса [9].

При адсорбции ПАВ из бинарных растворов при большом содержании ДДСН ($n=0,8$) адсорбция Твинов уменьшается, что связано с конкуренцией ПАВ при адсорбции; при эквимольном содержании ПАВ в бинарном растворе ($n=0,5$) адсорбция возрастает благодаря образованию смешанных агрегатов Твин - ДДСН и на твердой поверхности образуется смешанный адсорбционный слой; при небольшом содержании ДДСН ($n=0,2$) увеличение общей адсорбции происходит в основном за счет адсорбции молекул Твинов.

В предположении аддитивности из данных по адсорбции ПАВ из индивидуальных растворов были рассчитаны величины суммарной адсорбции по формуле $A_{расч} = n \cdot A_{Тв} + (1 - n) \cdot A_{ДДСН}$. Данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Суммарная адсорбция ПАВ на поверхности парафина из бинарных растворов Твинов с ДДСН ($C_p = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³)

Смесь	n (Твина)	$A \cdot 10^6$, моль/г (эксп.)	$A \cdot 10^6$, моль/г (расч.)
Твин-20 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	3,1	1,9
	0,5	5,0	2,1
	0,8	3,5	2,3
	1	2,6	-
Твин-40 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	2,9	1,7
	0,5	4,9	1,9
	0,8	3,3	2,0
	1	2,1	-

Из табл. 1 видно, что экспериментальные значения суммарной адсорбции для всех исследуемых систем больше расчетных величин ($A_{\text{эксп}} > A_{\text{расч}}$) при всех мольных соотношениях компонентов в бинарном растворе. Максимальное (по абсолютной величине) отклонение от идеальности обнаружено в бинарном растворе ПАВ с мольной долей Твина равной 0,5. Возможно, при эквимолярном соотношении компонентов ПАВ адсорбируются как в виде молекул и ионов, так и в виде смешанных агрегатов.

Для анализа влияния состава смешанного раствора ДДСН с Твинами на концентрацию, необходимую для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина было проведено сравнение значений концентраций, полученных экспериментально и рассчитанных для смешанной системы с помощью следующего соотношения [10]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{n}{C_1} + \frac{1-n}{C_2}, \quad (1)$$

где C_1 , C_2 и C_{12} – концентрации при которых достигается максимальная адсорбция на поверхности парафина, определенные по изотермам адсорбции ПАВ из индивидуальных и смешанных растворов соответственно; n – мольная доля Твина в объеме раствора.

Экспериментальная зависимость C_{12} является функцией от n и имеет отрицательное отклонение для идеального состояния системы (пунктирные линии) (рис. 3).

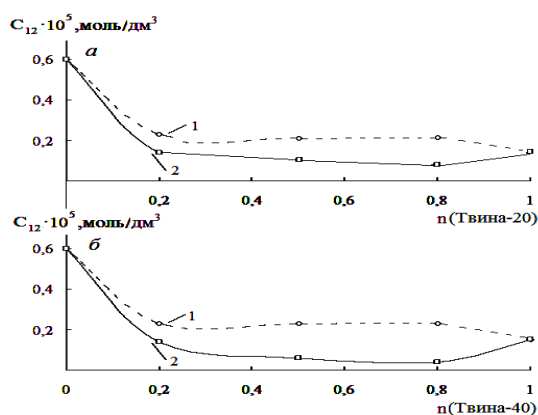


Рис. 3. Зависимость концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина в индивидуальных и

бинарных растворах от мольной доли Твина-20 (а) и Твина-40 (б): 1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные данные

Максимальное отрицательное отклонение от идеального поведения системы наблюдается для Твина-20 и Твина-40 при $n=0,8$. Таким образом синергетический эффект проявляется в уменьшении общей концентрации ПАВ необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности.

Согласно представлениям Розена [11], отрицательное отклонение от идеального состояния системы связано с действием сил притяжения между молекулами ПАВ разной природы и характеризуется безразмерным параметром β^T . В соответствии с данными, имеющимися в литературе [12] и, учитывая, что в качестве адсорбента использовалось неполярное вещество – парафин, состав смешанных адсорбционных слоев (χ^T) на границе раздела фаз водный раствор ПАВ – низкоэнергетическое твердое тело и параметр β^T можно рассчитать, воспользовавшись подходом Розена по уравнениям:

$$\frac{(\chi^T)^2}{(1-\chi^T)^2} \frac{\ln \frac{n \cdot C_{12}}{C_1 \cdot \chi^T}}{\ln \frac{(1-n) \cdot C_{12}}{C_2 \cdot (1-\chi^T)}} = 1 \quad (2) \quad \beta^T = \frac{\ln \frac{n \cdot C_{12}}{\chi^T C_1}}{(1-\chi^T)^2}, \quad (3)$$

где n и χ^T - мольная доля Твина в объеме раствора и в адсорбционном слое на поверхности парафина соответственно; β^T - параметр взаимодействия между адсорбированными молекулами; C_1 , C_2 и C_{12} - значения концентраций, определенные по экспериментальным изотермам адсорбции ПАВ из их индивидуальных и смешанных растворов соответственно.

Адсорбционный смешанный слой на границе раствор – твердое тело обогащен молекулами Твинов уже при небольшом их содержании в смешанном растворе ($n=0,2$) (табл. 2). Преобладание Твина в адсорбционном слое может быть связано с его большей поверхностной активностью на поверхности раздела фаз раствор ПАВ – парафин, чем ДДСН. При

образовании насыщенного адсорбционного слоя на парафине наблюдается синергизм во всем исследуемом интервале соотношений Твин – ДДСН. Отрицательные значения параметра взаимодействия (β^T) свидетельствуют о взаимном притяжении молекул Твинов и ионов ДДСН в смешанном адсорбционном слое.

Таблица 2

Состав смешанных адсорбционных слоев и параметры взаимодействия между молекулами ПАВ на поверхности парафина, рассчитанные согласно подходу Розена ($A = 1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/г)

Смесь	n (Твина)	χ^T	$-\beta^T$
Твин-20 - ДДСН	0,2	0,68	8,3
	0,5	0,89	13,5
	0,8	-	-
Твин-40 - ДДСН	0,2	0,65	7,7
	0,5	0,88	12,9
	0,8	-	-

Максимальное (по абсолютной величине) отклонение от идеальности обнаружено для эквимольной смеси ПАВ. Рассчитанные значения χ^T с использованием модели Розена хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями χ^T только в области мольных долей Твина 0,2-0,5 (рис. 4, табл. 2). Для бинарных растворов с мольной долей Твина $>0,6$ его мольная доля в адсорбционном слое приближается к 1, что является некорректным, поскольку малые экспериментальные погрешности вызывают большие ошибки в расчетных значениях χ^T и β^T [12].

Расчет состава смешанного адсорбционного слоя, проведенный на основании экспериментальных данных по адсорбции каждого из ПАВ, показал, что слой обогащен молекулами Твинов, как при низких, так и при более высоких концентрациях раствора (рис. 4). При увеличении мольной доли Твина в растворе в 4 раза (от 0,2 до 0,8) его доля в адсорбционном слое

(χ^T) увеличивается приблизительно в 1,5 раза, и остается постоянной в интервале от 0,2 до 0,7.

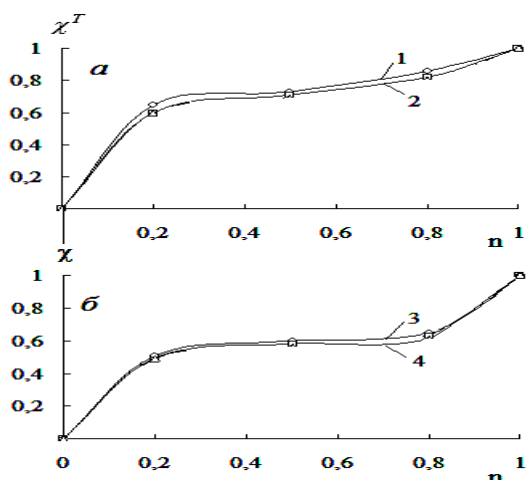


Рис. 4. Зависимость мольной доли Твина-20 (1,3) и Твина-40 (2,4) (χ^T) в адсорбционном слое, формирующемся на поверхности парафина от состава раствора при концентрации: *а* - $0,1 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм³; *б* - $0,25 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм³

Таким образом, обнаружен синергизм действия Твинов и ДДСН по отношению к адсорбции их из бинарных растворов на парафине, который обусловлен повышенным содержанием Твинов в смешанных адсорбционных слоях на межфазной границе бинарный раствор ПАВ – твердое тело. С помощью теории Розена рассчитаны параметры межмолекулярного взаимодействия ПАВ и составы адсорбционных слоев на границе твердая неполярная поверхность – бинарный раствор ПАВ. Показано, что смешанный адсорбционный слой на поверхности парафина обогащен неионогенным ПАВ – Твином. Для рассматриваемых систем характерно достаточно сильное взаимодействие на межфазной поверхности парафин – бинарный раствор ПАВ и увеличение адсорбции смеси на твердой поверхности по сравнению с адсорбцией из индивидуальных растворов ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. - М.: Мир, 1986. - 488 с.;
Parfit G., Rochester K. Adsorption from solution on the surface of solids. – М.: Mir, 1986. - 488 p. (in Russian).
2. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Коробков В.И. // Журн. Современная химическая физика. - 2004. С.54 - 55 (РЖ Хим. - 2005, 05.07 - 19Б.2.461).;
Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Badun, G.A., Korobkov V.I. // J.Modern Chemical physics. - 2004. P.54 - 55 (RJ Chem. - 2005, 05.07 - 19B.2.461). (in Russian).
3. Панфилова М. И. // Журнал РЖ 19Б-2. 645ДЕП. Физическая химия. – 2005. №1. С.58-60.;
Panfilova M.I. // Journal of RJ 19B-2. 645DEP. Physical Chemistry. - 2005. - № 1. P.58-60.
4. Харитонов Т.В., Иванова Н.И., Руднев А.В., Сумм Б.Д. // Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия. - 2003. Т.44, № 6. С.417 - 421.;
Kharitonov T.V., Ivanova N.I., Rudnev, A.V., Summ B.D. // Bulletin of Moscow University. Ser. 2: Chemistry. - 2003. T.44, № 6. P.417 - 421. (in Russian).
5. Стрельцова Е.А., Гросул А.А. Адсорбция смеси додецилсульфата натрия и Твинов из водных растворов парафином // Тез. докл. III международной научной конференции "Техническая химия. От теории к практике". 2012. Пермь (Россия). С. 57 - 61.;
Streltsova E.A., Grosul A.A. The adsorption of mixture of sodium dodecyl sulfate and the Twins from water solutions by paraffin // Proc. Reports III International Conference "Technical Chemistry. From theory to practice." 2012. Perm (Russia). P. 57 - 61. (in Russian).

6. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. / Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панича. М.: Химия, 1974. 224 с.;
Practical work on colloid chemistry and electron microscopy / Ed. by S.S. Voyuckiy, R.M. Panich. M.: Khimiya, 1974. 224 p. (in Russian).
7. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. // Журн. аналит. химии. 1985. Т.11. Вып 5. С. 907-910.;
Shtukov S.N., Sumina E.G., Chernova R.K., Lemeshkina N.V. // Journ. analit. chemistry. 1985. T.11. V.5. P. 907-910. (in Russian).
8. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. М.: Химия, 1973. 376 с.;
Lurie Yu.Yu. Uniform methods of water analysis. Publ.2. M.: Khimiya, 1973. 376 p. (in Russian).
9. Giles C.H., Smith D., Huitson A.A. // J. Colloid. and Interface Sci. 1974. Vol. 476. № 3. P. 755–756.
10. Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Коллоид. журнал. 2006. Т.68, № 2. С. 255-263.;
Soboleva O.A., Badyn G.A., Summ B.D. // Colloid journ. 2006. T.68, № 2. P. 255-263. (in Russian).
11. Rosen M.J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scamehorn. Washington: Am. Chem. Soc., 1986. 349 p.
12. Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И. // Коллоид. журнал. 2009. Т.71, № 2. С. 256 - 261.;
Pisaev I.V., Soboleva O.A., Ivanova N.I. // Colloid journ. 2009. T.71, № 2. P. 256 - 261. (in Russian).

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила в
редакцию