

УДК 544.723.2

Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ (-60, -80) И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ИХ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАРАФИНА

Изучены закономерности адсорбции Твинов (Твин-60, Твин-80) и додецилсульфата натрия (ДДСН) из бинарных водных растворов на поверхности парафина при различном содержании компонентов. Показано, что эффект синергизма в бинарных растворах ПАВ проявляется в уменьшении значений общей концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности по сравнению с той же величиной адсорбции из растворов индивидуальных ПАВ. С использованием представлений Розена рассчитаны состав смешанного адсорбционного слоя и параметры взаимодействия между молекулами Твина и ДДСН.

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

Изучение взаимного влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) при их адсорбции из бинарных растворов на границе раздела различных фаз, в том числе твердое тело – раствор, представляет интерес для описания и объяснения различных коллоидно-химических процессов, связанных с присутствием ПАВ, а так же при моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ [1-3]. В последние годы интенсивно изучается адсорбция смесей ПАВ на границе раствор – воздух [4,5]. Однако адсорбцию ПАВ из растворов их смесей на твердой поверхности систематически не изучали [6]. Анализ данных, имеющихся в литературе, свидетельствует об отсутствии четкого представления и единого мнения у исследователей о влиянии состава смесей неионогенных (НПАВ) и анионных ПАВ (АПАВ) на параметры адсорбции.

Целью данной работы явилось изучение адсорбции неионогенного и анионного ПАВ при варьировании их соотношения в бинарном растворе на низкоэнергетической поверхности парафина.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили: АПАВ – предварительно однократно перекристаллизованный ДДСН фирмы Fluka марки ч. и НПАВ – Твин-60 (оксиэтильный моностеарат сорбитана), Твин-80 (оксиэтильный моноолеат сорбитана) фирмы Acros Organics марки ч.д.а. Выбор смесей именно этих ПАВ обусловлен их широким практическим применением, а так же тем, что для растворов индивидуальных компонентов известны изотермы поверхностного натяжения и определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) [5,7]. Смешанные системы Твин-60 – ДДСН и Твин-80 – 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. Эксперименты проводили при температуре 291 – 293 К.

В качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина, полученную путем ультразвукового диспергирования последнего с помощью УЗГ 13-01/22 с частотой стриктера 22 кГц в нагретой до 353 К дистиллированной воде. Дисперсионный анализ образующихся при диспергировании суспензий осуществляли с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева и фотонасадкой [8]. Дисперсионный анализ показал, что частицы суспензии имеют сферическую форму и близки по размерам. Средний радиус частиц составляет $2 \cdot 10^{-5}$ м. Удельная поверхность частиц парафина, вычисленная по формуле

$$S_{уд} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho},$$

где S, V, ρ, r – соответственно поверхность, объем, плотность и усредненный радиус частиц, равна $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Низкоэнергетический парафин, сорбирующий адсорбаты только поверхностью, во многих случаях является полезным для изучения физико-химических закономерностей адсорбции ПАВ в соответствующих средах.

Методика проведения опытов по адсорбции заключалась в следующем. В стеклянную колбу емкостью 100 см^3 , содержащую 50 см^3 водного раствора ПАВ вводили $1,0 \text{ см}^3$ суспензии парафина. Колбу закрывали хорошо притертой пробкой и встряхивали в течение времени, необходимого для установления адсорбционного равновесия. Затем отделяли раствор от осадка центрифугированием, отбирали 15 см^3 пробы и разделяли с помощью гексана на органическую и водную фазы, содержащие НПАВ и АПАВ соответственно по методике [9]. Концентрацию Твинов и ДДСН в полученных растворах определяли фотоколориметрически по методикам [9,10] соответственно. Величину адсорбции ПАВ определяли по убыли их концентрации в растворе в результате процесса адсорбции.

Результаты исследований и их анализ

Изотермы адсорбции Твина-60, Твина-80 и ДДСН на поверхности парафина имеют ленгмюровскую форму (рис. 1, 2).

Из рис. 1, 2 видно, что наблюдается синергетический эффект, проявляющийся в увеличении значений общей адсорбции исследуемых ПАВ из бинарных растворов по сравнению со значениями адсорбции каждого компонента из индивидуальных растворов на парафине при одинаковых равновесных концентрациях во всем исследуемом интервале молярных соотношений ПАВ. Адсорбция ПАВ происходит за счет неспецифического дисперсионного взаимодействия между неполярной частью молекул ПАВ (углеводородные радикалы) и неполярной поверхностью парафина.

При небольшом содержании Твинов ($n=0,2$) адсорбция из бинарных растворов на поверхности парафина невелика; при эквимолярном ($n=0,5$) содержании ПАВ в растворе адсорбция возрастает за счет образования смешанных агрегатов Твин – ДДСН; увеличение общей адсорбции при большом содержании Твина ($n=0,8$) происходит в основном за счет его адсорбции; адсорбция ДДСН возрастает при всех исследуемых соотношениях компонентов (рис. 1,2).

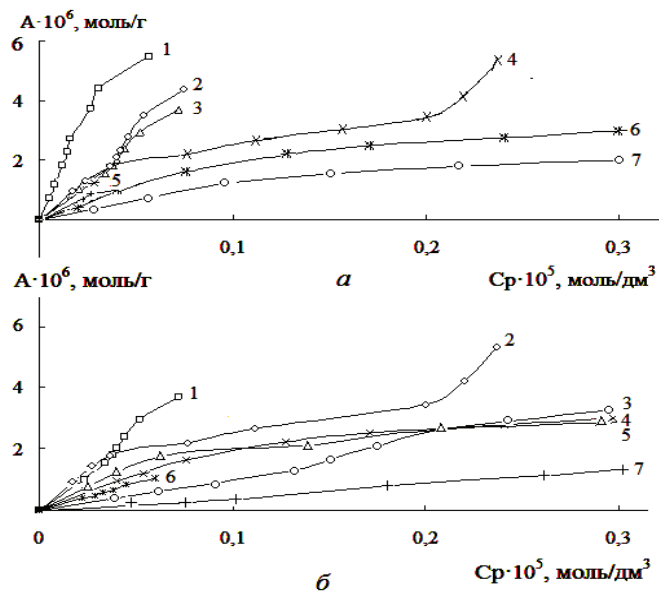


Рис. 1. Изотермы адсорбции: *а*) Твина-60 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН – Твин-60 с n (Твина) 0,2 (6), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; *б*) ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-60 с n (Твина) 0,2 (3), 0,5 (5) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН – Твин-60 с n (Твина) 0,2 (4), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

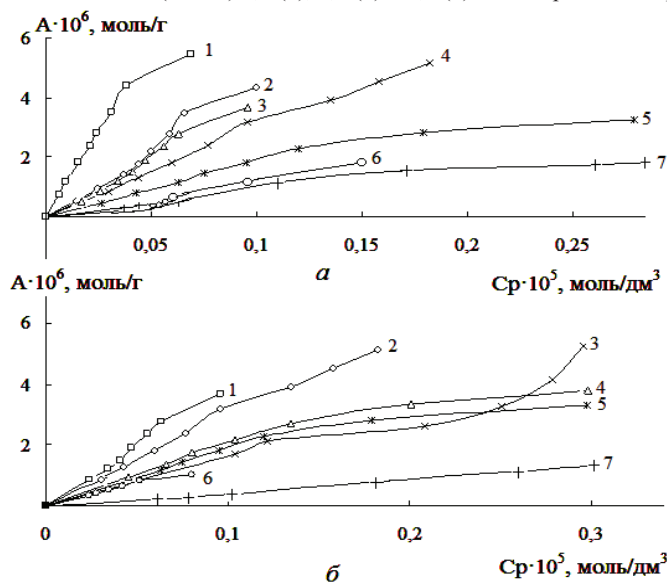


Рис. 2. Изотермы адсорбции: *а*) Твина-80 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с n (Твина) 0,2 (6), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН – Твин-80 с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; *б*) ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-80 с n (Твина) 0,2 (4), 0,5 (3) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН – Твин-80 с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

В табл. 1 представлены величины суммарной адсорбции ПАВ, рассчитанные в предположении аддитивности из данных по адсорбции Твина-60, Твина-80 и ДДСН из индивидуальных растворов на парафине по формуле:

$$A_{\text{расч}} = n \cdot A_{\text{Тв}} + (1 - n) \cdot A_{\text{ДДСН}}$$

Таблица 1
Суммарная адсорбция ПАВ на поверхности парафина из бинарных растворов Твина 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-60 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	3,0	1,7
	0,5	4,6	1,8
	0,8	3,9	1,9
	1	1,8	-
Твин-80 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	3,2	1,6
	0,5	5,2	1,7
	0,8	3,8	1,8
	1	1,8	-

При всех мольных соотношениях компонентов в бинарном растворе значения суммарной адсорбции в системах Твин-60 – ДДСН и Твин-80 – ДДСН, полученные экспериментально больше расчетных величин ($A_{\text{эксп}} > A_{\text{расч}}$). Максимальное отклонение от идеальности обнаружено в бинарном растворе ПАВ с эквимолярным содержанием компонентов. В данном случае ПАВ адсорбируются на парафине как в виде молекул и ионов, так и в виде смешанных агрегатов.

Концентрацию, необходимую для достижения максимальной адсорбции ПАВ на поверхности парафина, полученную экспериментально можно сопоставить с соответствующей концентрацией, полученной для идеального состояния системы с помощью следующего соотношения [11]:

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

где C_1 , C_2 и C_{12} – концентрации, необходимые для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина определенные по изотермам адсорбции ПАВ из индивидуальных и бинарных растворов соответственно; n – мольная доля Твина в объеме раствора.

Из рис. 3 видно, что зависимость концентрации (C_{12}), необходимой для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина от n , определенной по изотермам адсорбции ПАВ из бинарных растворов имеет отрицательное отклонение от идеального состояния системы, максимум которого наблюдается для Твина-60 и Твина-80 при $n=0,8$. Уменьшение значений общей концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности

по сравнению с расчетными данными свидетельствует о синергетическом эффекте действия исследуемых ПАВ при их адсорбции из бинарных растворов на поверхности парафина.

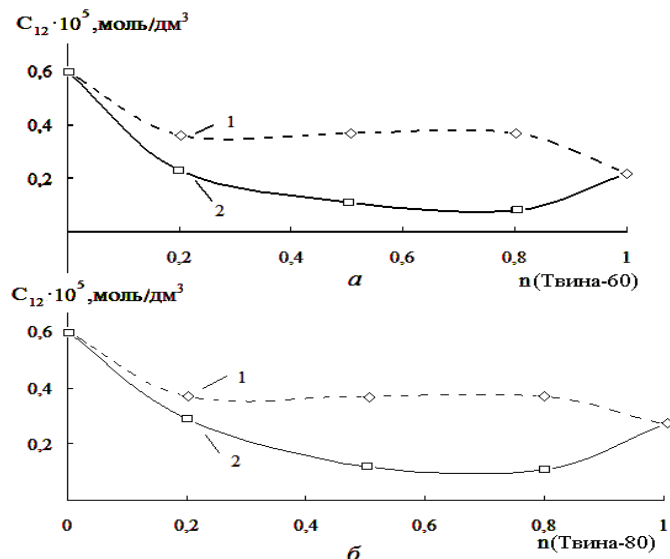


Рис. 3. Зависимость концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина в индивидуальных и бинарных растворах от мольной доли Твина-60 (а) и Твина-80 (б): 1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные данные

На основании экспериментальных данных по адсорбции каждого из ПАВ на поверхности парафина был рассчитан состав смешанного адсорбционного слоя (рис. 4).

Как видно из рис. 4 смешанный адсорбционный слой, образующийся на поверхности парафина, обогащен молекулами НПАВ, и его состав практически не зависит от концентрации раствора. При увеличении мольной доли Твина в бинарном растворе от 0,2 до 0,8 его доля в адсорбционном слое увеличивается приблизительно в 1,5 раза.

В работе применена известная модель Рубина-Розена [12,13], позволяющая количественно определить состав и характеристики в смешанных системах ПАВ. Согласно данной модели смешанный адсорбционный слой рассматривается как регулярный раствор одного ПАВ в другом, а взаимодействие молекул ПАВ характеризуется безразмерным параметром β^T . Использование нами представлений Розена, определяется выбором в качестве адсорбента парафина, имеющего низкоэнергетическую однородную неполярную поверхность. Расчет проводили по уравнениям:

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

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

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 бинарных растворов соответственно.

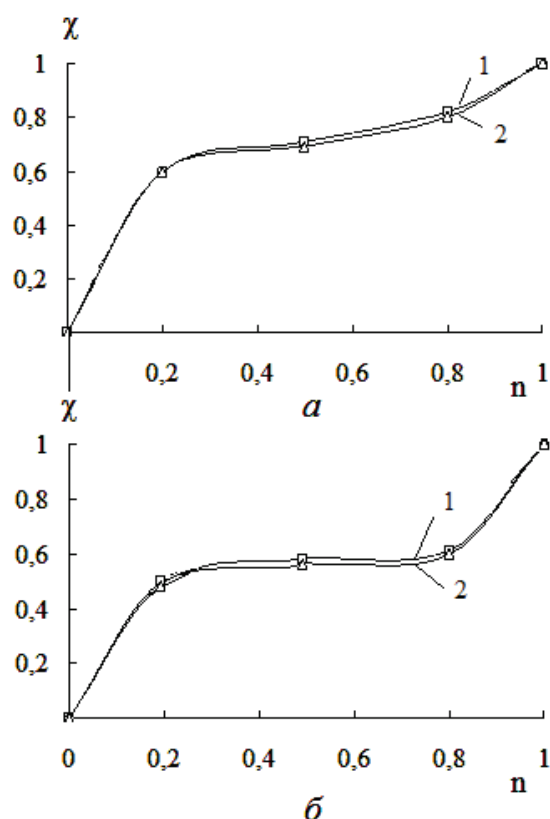


Рис. 4. Зависимость мольной доли Твина-60 (1) и Твина-80 (2) (χ) в адсорбционном слое, формирующимся на поверхности парафина от состава раствора при концентрации: $a - 0,1 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм³; $b - 0,25 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм³

Расчет состава адсорбционного слоя и параметров взаимодействия, проведенный по уравнениям (2) и (3), показывает, что смешанный слой на межфазной границе раствор – парафин обогащен молекулами НПАВ уже при небольшом их содержании в бинарном растворе (n (Твина)=0,2) (табл. 2), а отрицательные значения параметров взаимодействия (β^T) свидетельствуют о существовании избыточного притяжения между молекулами Твина и ДДСН в смешанном адсорбционном слое.

Таблица 2

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

Смесь	n (Твина)	χ^T	$-\beta^T$
Твин-60 - ДДСН	0,2	0,61	12
	0,5	0,87	13,3
	0,8	-	-
Твин-80 - ДДСН	0,2	0,6	14,2
	0,5	0,85	15,6
	0,8	-	-

Рассчитанные значения χ^T хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями χ только в области мольных долей Твина 0,2-0,5 (рис. 4, табл. 2). Для бинарных растворов с мольной долей Твина $>0,6$ мольная доля НПВ на твердой поверхности приближается к 1. В этом случае расчет параметров взаимодействия является некорректным, поскольку малые экспериментальные погрешности вызывают большие ошибки в расчетных значениях χ^T и β^T [14].

Дополнительная информация об адсорбции ПАВ из бинарных растворов на твердом теле может быть получена при сравнении с адсорбцией на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ – воздух. Используя изотермы поверхностного натяжения индивидуальных Твинов, ДДСН и их смесей полученные нами ранее [5, 7], определили величины максимальной адсорбции Γ_∞ и значения площади, приходящейся на частицу в адсорбционном слое по формуле:

$$S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_\infty), \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро; Γ_∞ – максимальная (предельная) адсорбция.

Величины предельной адсорбции ПАВ ($A_{\rightarrow\infty}$), найденные в области плато на изотермах адсорбции и значения площади, приходящейся на частицу в смешанном адсорбционном слое на поверхности парафина, рассчитали с помощью формулы:

$$S_{y0} = S_{\min} \cdot A_{\rightarrow\infty} \cdot N_A, \quad (5)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность парафина; S_{\min} – минимальная площадь, приходящаяся на частицу в адсорбционном слое; $A_{\rightarrow\infty}$ – величина адсорбции при концентрации, достаточно близкой к насыщению.

Из данных, представленных в табл. 3. видно, что адсорбция Твинов и ДДСН из бинарных растворов на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ – парафин превышает адсорбцию на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух в 2-10 раз. Это связано с формированием агрегатов из молекул Твинов и ДДСН с образованием смешанного адсорбционного слоя на поверхности парафина, с одной стороны, а с другой стороны, это связано с дисперсионным взаимодействием молекул ПАВ с неполярной поверхностью парафина. При адсорбции ПАВ на поверхности

парафина из их бинарных растворов значения площади, занимаемой молекулами Твина и ДДСН, меньше чем при адсорбции из индивидуальных растворов, и меньше соответствующих площадей на границе раздела фаз раствор – воздух (табл. 3), что свидетельствует об уплотнении адсорбционного слоя на твердой поверхности и подтверждает факт адсорбции ПАВ на поверхности парафина в виде агрегатов.

Таблица 3
Сравнение основных параметров адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов на границе раздела фаз раствор – воздух и раствор – твердое тело

Смесь	n (Твина)	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² (ж-г)	S_{\min} , А ^{0.2} (ж-г)	$A_{\rightarrow\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² (ж-тв)	S_{\min} , А ^{0.2} (ж-тв)
Твин-60 – ДДСН	0	1,5	23	9	18,5
	0,2	-	-	15	11,1
	0,5	2,0	83	23	7,2
	0,8	-	-	19,5	8,5
	1	4,5	39	10	16,6
Твин-80 – ДДСН	0	1,5	23	9	18,5
	0,2	-	-	16	10,4
	0,5	3,9	86	26	6,4
	0,8	-	-	19	8,7
	1	5,3	31	9,5	17,5

Выводы

Установлено, что при адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов на парафине наблюдается эффект синергизма и образуется смешанный адсорбционный слой на твердой поверхности. Адсорбция исследуемых ПАВ из бинарных растворов превышает их адсорбцию из индивидуальных растворов при всех исследуемых соотношениях компонентов. Показано, что состав смешанного адсорбционного слоя на поверхности неполярного низкоэнергетического парафина, рассчитанный с помощью представлений Розена, согласуется с экспериментальными данными. Значения параметра межмолекулярного взаимодействия указывают на наличие сильного притяжения между молекулами Твина и ДДСН в адсорбционных слоях. Сопоставление величин, характеризующих адсорбцию Твинов и ДДСН из их бинарных растворов на разных межфазных границах раздела фаз показало, что смешанный адсорбционный слой, образующийся как на поверхности парафина, так и на границе раздела бинарный раствор ПАВ – воздух, обогащен молекулами Твина и адсорбция ПАВ на твердой поверхности превышает их адсорбцию на границе раздела раствор – воздух. Полученные результаты позволяют рекомендовать парафин в качестве адсорбента и флотационного носителя для выделения смесей анионных и неионогенных ПАВ из их бинарных растворов.

Литература

1. Плетнев М.Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. – 182 с.

2. *Іванова Н.І.* Адсорбція суміші ПАВ из водних розчинів на поверхні карбоната кальція // Коллоїд. журнал. – 2000. – Т.62, № 1. – С. 65 – 69.
3. *Костенко А.В., Соболева О.А.* Адсорбційне модифікування гідрофобної твердої поверхні розчинами сумішей поверхніно-активних речовин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хімія. – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 313. – 318.
4. *Харітонова Т.В., Іванова Н.І., Сумм Б.Д.* Адсорбція и мицеллообразование в розчинах сумішей бромид додецилпіридинія – неіоногенне ПАВ // Коллоїд. журнал. – 2002. – Т.64, № 2. – С. 249 – 256.
5. *Стрельцова Е.А., Волювач О.В.* Аналіз адсорбції бромид гексадецилпіридинія и алкілсульфата натрія на границі розділа фаз бінарний розчин ПАВ – повітря // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2009. – Т.14, вип.11-12. – С. 114 – 119.
6. *Панфілова М. І.* Адсорбція аніонних и неіоногенних поверхніно-активних речовин на бентоніте // Журнал РЖ 19Б-2. 645ДЕП. Фізическа хімія. – 2005. – №1. – С.58 – 60.
7. *Стрельцова О.О., Волювач О.В.* Аналіз міжчастинкової взаємодії хлориду додецилпіридинію і Твіну в змішаних водних розчинах // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, №11 – 12. – С. 73 – 76.
8. Практикум по коллоїдній хімії и електронній мікроскопії. / Под ред. С.С. Воюцкогo, Р.М. Панича. М.: Хімія, 1974. – 224 с.
9. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В.* Новый экспрессный метод раздельного определения неіонных и аніонных поверхніно-активних речовин в сточных водах // Журн. аналит. хімії. – 1985. – Т.11, вып 5. – С. 907-910.
10. *Лурье Ю.Ю.* Унифікованые методы анализа вод. Изд. 2-е. М.: Хімія, 1973. – 376 с.
11. *Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д.* Коллоїдно-хіміческіе свойства бінарных сумішей неіоногенного ПАВ с мономерным и димерным (джемینی) катионными ПАВ // Коллоїд. журнал. – 2006. – Т.68, № 2. – С. 255 – 263.
12. *Rubingh D.N.* Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. N.Y. L.: Plenum Press., 1979. – V.1. – P. 337.
13. *Rosen M.J.* Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scamehorn. Washington: Am. Chem. Soc., 1986. – 349 p.
14. *Писаев И.В., Соболева О.А., Іванова Н.І.* Адсорбція сумішей Бридж-35 и бромид додецилпіридинія на границах розділа водный розчин/повітря и розчин/тефлон // Коллоїд. журнал. – 2009. – Т.71, № 2. – С. 256 – 261.

Стаття надійшла до редакції 19.07.13

О. О. Стрельцова, А. О. Гросул

Одесский національный университет імені І. І. Мечнікова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ (-60, -80) ТА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ
НАТРІЮ З ЇХ БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ
ПАРАФІНУ**

Резюме

Досліджена адсорбція Твіну-60, Твіну-80 та ДДСН із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну. Згідно моделі Розена розраховані склад змішаного адсорбційного шару та параметри взаємодії між молекулами Твінів та ДДСН. Для змішаних систем Твін-ДДСН виявлений синергетичний ефект при їх адсорбції на поверхні парафіну.

Ключові слова: адсорбція, поверхнево-активна речовина, парафін

E. A. Streltsova, A. A. Grosul

I.I. Mechnikov Odessa National University,
department of Physical and Colloidal Chemistry;
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**ADSORPTION OF TWEENS AND SODIUM DODECYLSULFATE
FROM BINARY WATER SOLUTIONS ON THE SURFACE
OF PARAFFIN**

Summary

Adsorption of Tween-60, Tween-80 and from binary water solutions on the surface of paraffin was investigated. The composition of the adsorbed layers was determined from the experimental data and the parameters of the interaction of Tween's and DDSN molecules in mixed adsorption layers using an approach Rosen. For mixed systems Tween – DDSN found a synergistic effect of their adsorption on the surface of paraffin.

Keywords: adsorption, surfactant, paraffin