

УДК 544.77.051.62:544.72.023.221

Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

АНАЛИЗ АДсорбЦИИ БРОМИДА ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ И АЛКИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ БИНАРНЫЙ РАСТВОР ПАВ — ВОЗДУХ

Экспериментально показано, что разбавленные бинарные растворы бромида гексадецилпиридиния и алкилсульфата натрия (децил- и додецилсульфата натрия) обнаруживают синергизм в отношении снижения поверхностного натяжения. Показана возможность определения состава смешанных адсорбционных слоев методом Розена, в основе которого лежит теория регулярных растворов, и методом Хатчинсона, основанным на уравнении адсорбции Гиббса. Процесс адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) из их бинарных растворов является термодинамически более выгодным процессом, чем адсорбция ПАВ из индивидуальных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, бинарные растворы, бромид гексадецилпиридиния, алкилсульфаты натрия.

Изучение поверхностных свойств водных растворов бинарных смесей ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) разной природы весьма полезно с целью теоретического понимания адсорбции и установления основных составляющих этого сложного процесса. Это актуально и в прикладном аспекте, поскольку позволит целенаправленно подбирать и комбинировать ПАВ в смесях, эффективно снижающих межфазную энергию и обладающих улучшенными адсорбционными свойствами. Данные свойства главным образом и определяют практическое использование катионных и анионных смесей ПАВ в процессе очистки сточных вод и во многих технологических процессах, таких как обессмоливание сульфитной целлюлозы, обработка и крашение тканей и т. д. [1].

Наиболее часто для изучения адсорбции бинарных смесей ПАВ на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух используют псевдофазную модель, на которой базируются подходы Мотомуры, Розена и др. [2–4]. Однако, однозначно не решен вопрос о механизме образования и составе смешанных адсорбционных слоев, и наиболее удобной методике их расчета. Практически отсутствуют данные о термодинамике процесса адсорбции смесей ПАВ разной природы на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух [5].

Цель работы — провести количественный и термодинамический анализы (расчет состава смешанных адсорбционных слоев, стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции смесей ПАВ) процесса адсорбции некоторых катионных и анионных ПАВ из их бинарных водных растворов на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух.

Материалы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали водные бинарные водные растворы бромид гексадецилпиридиния (БГДП) и алкилсульфата натрия (АСН): децил- и додецилсульфата натрия (ДСН, ДДСН). Растворы ПАВ готовили на дважды перегнанной и предварительно прокипяченной (для удаления CO_2) воде из химически чистых препаратов. Для каждого измерения поверхностного натяжения бинарные растворы ПАВ готовили таким образом, чтобы общее молярное соотношение компонентов (молярную долю (n) АСН в смеси варьировали от 0,1 до 0,9) оставалось постоянным. Равновесие в изучаемых системах достигалось в течение 2-х часов. Поверхностное натяжение измеряли методом Вильгельми с точностью $\pm 0,5 \text{ мДж/м}^2$ при $T = 293 \pm 1 \text{ К}$ в присутствии фонового электролита NaBr ($C = 0,1 \text{ М}$).

Обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью разработанной нами по методу Ньютона (метод деления отрезка пополам) компьютерной программы Solver.

Результаты эксперимента и их анализ

Проведенные нами тензиометрические исследования показали [6], что изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов БГДП — АСН разного состава лежат ниже изотерм поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ. Наблюдаемый в области разбавленных бинарных растворов ($C \leq 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) ПАВ синергизм поверхностного натяжения указывает на образование на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух смешанных адсорбционных слоев, что связано с проявлением сложных межмолекулярных взаимодействий, а именно: действием сил электростатического притяжения, сил Ван-дер-Ваальса, гидрофобных взаимодействий и структурированием воды возле ионогенных групп ПАВ в их бинарных растворах [7, 8].

Для расчета состава смешанных адсорбционных слоев использовали представления Розена [9]:

$$\frac{(x^o)^2 \ln(nC_{\text{II}}^o / x^o C_1^o)}{(1-x^o)^2 \ln[(1-n)C_2^o / (1-x^o)C_{\text{см}}^o]} = 1, \quad (1)$$

где x^o — молярная доля АСН в смешанном адсорбционном слое на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ — воздух; n — молярная доля АСН в бинарном растворе с БГДП; C_1^o , C_2^o , $C_{\text{см}}^o$ — молярные концентрации индивидуальных растворов АСН, БГДП и их бинарных смесей соответственно, необходимые для достижения определенного значения поверхностного натяжения.

При малом содержании в бинарном растворе АСН смешанные адсорбционные слои оказываются обогащенными более поверхностно-активными молекулами (ионами) БГДП. И лишь при $n(\text{АСН}) \geq 0,5$ смешанные адсорбционные слои, образованные БГДП и АСН, содержат равные количества ПАВ разной природы (табл. 1). С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле АСН при фиксированном составе

раствора его количество в смешанном адсорбционном слое незначительно уменьшается, что связано со стерическими препятствиями.

Таблица 1

Значения мольной доли (x^σ) АСН в смешанных адсорбционных слоях в зависимости от его мольной доли (n) в растворе

n (АСН)	x^σ (1)	x^σ (4)	x^σ (1)	x^σ (4)
	БГДП — ДСН		БГДП — ДДСН	
0,3	0,40	0,34	0,41	0,34
0,5	0,45	0,40	0,44	0,39
0,7	0,46	0,47	0,45	0,48
0,8	—	0,50	—	0,50
0,9	0,51	—	0,49	—

Примечание: «—» — для расчета x^σ (АСН) по методу Розена (уравнение 1) и по методу Хатчинсона (уравнение 4) его мольную долю (n) в растворе не задавали

Для расчета состава смешанных адсорбционных слоев также была предпринята попытка рассчитать и адсорбцию ПАВ. Определяя адсорбцию одного из ПАВ при постоянной концентрации другого [7]:

$$\Gamma = \frac{(-d\sigma/d \ln C_1) C_2}{RT}, \quad (2)$$

$$\Gamma = \frac{(-d\sigma/d \ln C_2) C_1}{RT}, \quad (3)$$

где σ — поверхностное натяжение бинарных растворов ПАВ с меняющейся концентрацией БГДП (C_1) и фиксированной концентрацией АСН (C_2) в случае адсорбции БГДП (Γ_1) и, наоборот, при адсорбции АСН (Γ_2), и рассчитывая состав смешанных адсорбционных слоев (метод Хатчинсона [7]):

$$x^\sigma = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2 + \Gamma_1}, \quad (4)$$

где Γ_1 — адсорбция БГДП в присутствии АСН; Γ_2 — адсорбция АСН в присутствии БГДП, установили, что в бинарных растворах БГДП и АСН образуются смешанные адсорбционные слои эквимольного или близкого к нему состава.

Адсорбция исследуемых ПАВ в области достаточно разбавленных растворов ($C = (0,01-1,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л) из бинарных растворов больше (рис. 1, 2), чем из индивидуальных растворов. Расчет адсорбции БГДП и АСН из индивидуальных растворов в присутствии избыточного количества неорганического электролита осуществляли по уравнению Гиббса с учетом множителя $1/2$. Значительное увеличение содержания одного из ПАВ приводит к уменьшению адсорбции другого, и наоборот, вследствие конкуренции компонентов смеси за поверхность раздела фаз бинарный раствор ПАВ — воздух.

Таким образом, рассчитанные значения x^σ с помощью двух методов (метод Розена, метод Хатчинсона) показали, что при мольной доле АСН в смешанном растворе, равной или больше 0,5, образуются смешанные адсорбционные слои состава близкого к эквимольному (табл. 1).

Сравнение стандартных величин свободной энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) БГДП, АСН и БГДП — АСН на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух показало, что адсорбция ПАВ из их бинарных растворов является термодинамически более выгодным процессом, чем адсорбция ПАВ из их индивидуальных растворов (табл. 2). Максимальные значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (по абсолютной величине) соответствуют эквимольному соотношению компонентов в растворе.

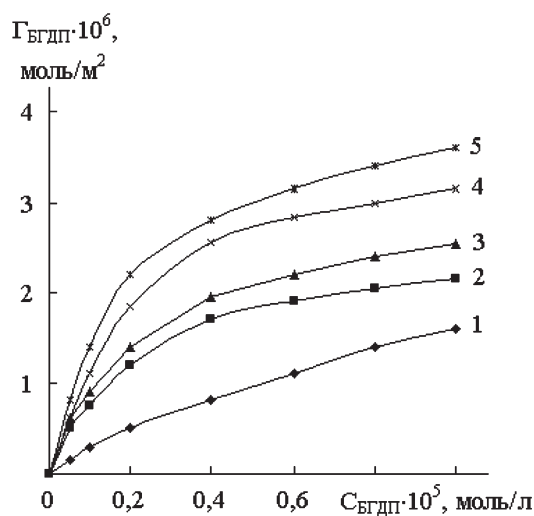


Рис. 1. Изотермы адсорбции бромида гексадецилпиридиния из индивидуального (1) и бинарных водных растворов с додецилсульфатом натрия на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух при постоянной концентрации додецилсульфата натрия (моль/л): $2,50 \cdot 10^{-5}$ (2); $1,25 \cdot 10^{-5}$ (3); $6,25 \cdot 10^{-6}$ (4); $3,13 \cdot 10^{-6}$ (5)

Таблица 2

Значения величин стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) адсорбции БГДП, ДСН, ДДСН на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух в зависимости от мольной доли (n) АСН в растворе

n (АСН)	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$-\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	БГДП — ДСН						
	35,8	45,2	49,4	51,4	47,0	44,6	24,6
	БГДП — ДДСН						
	35,8	46,6	52,4	54,0	51,8	46,2	26,9

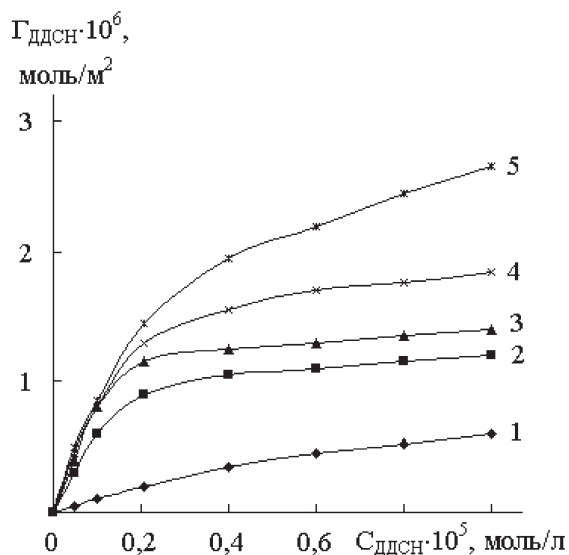


Рис. 2. Изотермы адсорбции додецилсульфата натрия из индивидуального (1) и бинарных водных растворов с бромидом гексадецилпиридинием на границе раздела фаз раствор ПАВ — воздух при постоянной концентрации бромида гексадецилпиридиния (моль/л): $2,50 \cdot 10^{-5}$ (2); $1,25 \cdot 10^{-5}$ (3); $6,25 \cdot 10^{-6}$ (4); $3,13 \cdot 10^{-6}$ (5)

Свободную энергию Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАВ на границе раздела фаз раствор — воздух рассчитывали по уравнению [10, 11]:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln(C/P), \quad (5)$$

где $P = \Delta\sigma$ — поверхностное давление смешанного адсорбционного слоя ПАВ; C — концентрация смешанного раствора ПАВ.

Стандартное состояние — $C = 1$ моль/л, $P = 1$ мДж/м².

Выводы

1. Показана возможность определения состава смешанных адсорбционных слоев как методом Розена, в основе которого лежит теория регулярных растворов, так и методом Хатчинсона, основанным на уравнении адсорбции Гиббса. Состав смешанных адсорбционных слоев зависит от мольного соотношения компонентов в растворе и длины углеводородного радикала в молекуле АСН.
2. Установлено, что адсорбция БГДП и АСН из их бинарных водных растворов является термодинамически более выгодным процессом по сравнению с адсорбцией ПАВ из индивидуальных водных растворов. Максимальные значения свободной энергии Гиббса адсорбции (по абсолютной величине) БГДП и АСН на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ

- воздух соответствуют эквимольному соотношению компонентов в растворе.
3. Полученные результаты количественного и термодинамического анализа адсорбции смесей ПАВ на границе раздела фаз вносят определенный вклад в развитие представлений о строении смешанных адсорбционных слоев, а также могут быть использованы при составлении композиций ПАВ с улучшенными адсорбционными свойствами (разработка синтетически моющих средств, флотационные реагенты и т. д.).

Литература

1. *Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник* / Под. ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. — Л.: Химия, 1984. — 392 с.
2. *Rosen M. J., Zhu B. Y. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants* // *J. Colloid Interface Sci.* — 1984. — Vol. 99, № 4. — P. 435–443.
3. *Харитонов Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д.* Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния — неионогенное ПАВ // *Коллоид. журн.* — 2002. — Т. 64, № 2. — С. 249–256.
4. *Motomura K., Aratono M. Mixed Surfactant Systems* / Eds. by K. Ogino, M. Abe. — N. Y.: Dekker, 1993. — P. 99.
5. *Goralczyk D. Effect of Inorganic Electrolyte Type on Anionic-Cationic Adsorption Films* // *Colloids Surfaces.* — 1984. — Vol. 11, № 3/4. — P. 287–301.
6. *Стрельцова О. О., Волювач О. В.* Міжмолекулярні взаємодії в бінарних сумішах катіонної і аніонної ПАВ // *Укр. хим. журн.* — 2004. — Т. 70, № 5. — С. 46–50.
7. *Rosen M. J., Hua X. Y. Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants* // *J. Colloid Interface Sci.* — 1982. — Vol. 86, № 1. — P. 164–172.
8. *Yu Z.-J., Zang X., Xu G., Zhao G.-X.* Physicochemical Properties of Aqueous Mixtures of Tetrabutylammonium Bromide and Anionic Surfactants. 3 Effects of Surfactant Chain length and Salinity // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94, № 9. — P. 3675–3681.
9. *Rosen M. J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems* / Ed. by J. F. Scamehorn. — Washington: Am. Chem. Soc., 1986. — P. 144.
10. *Бабак В. Г., Анчиловский М. А., Вихорева Г. А., Лукина И. Г.* Механизм синергического действия бромид тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ-полиэлектролит, на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов // *Коллоид. журн.* — 1996. — Т. 58, № 2. — С. 155–162.
11. *Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena* / Ed. by J. F. Scamehorn. — N. Y.: J. Wiley&Sons, 1989. — P. 84.

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**АНАЛІЗ АДСОРБЦІЇ БРОМІДУ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІУ ТА
АЛКІЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ БІНАРНИЙ
РОЗЧИН ПАР — ПОВІТРЯ**

Резюме

Експериментально показано, що розбавлені бінарні розчини бромиду гексадецилпіридинію і алкілсульфату натрію (децил- і додецилсульфату натрію) виявляють синергізм у відношенні зниження поверхневого натягу. Показана можливість визначення складу змішаних адсорбційних шарів методом Розена, в основі якого лежить теорія регулярних розчинів, і методом Хатчинсона, заснованим на рівнянні адсорбції Гіббса. Процес адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) із їх бінарних розчинів є термодинамічно більш вигідним процесом, ніж адсорбція ПАР із індивідуальних розчинів.

Ключові слова: адсорбція, бінарні розчини, бромід гексадецилпіридинію, алкілсульфати натрію.

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach

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

**THE ANALYSIS OF ADSORPTION OF HEXADECYLPYRIDINIUM
BROMIDES AND SODIUM ALKYL SULPHATES ON THE BINARY
SOLUTION OF SURFACTANT — AIR INTERFACE**

Summary

It is experimentally shown, that the diluted binary solutions of hexadecylpyridinium bromides and sodium alkylsulphates (sodium decyl- and dodecylsulphates) find out synergism concerning decrease in a surface tension. The opportunity of definition of structure mixed adsorption layers by a method of the Rosen in which basis the theory of regular solutions lays, and the method of Hutchinson based on the equation of adsorption Gibbs is shown. Process of adsorption of surfactants of their binary solutions is thermodynamically more favourable process, than of adsorption of surfactants of individual solutions.

Key words: adsorption, binary solutions, hexadecylpyridinium bromides, sodium alkylsulphates.