

УДК 544.77.051.62:544.72.023.221

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, О. Г. Мунтян

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ОБ'ЄМНІ ТА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ СУМІШІ БРОМІДУ ЦЕТИЛПІРИДИНІЮ ТА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Вивчені об'ємні та поверхневі властивості водних розчинів бінарних сумішей броміду цетилпіридинію (БЦП) та додецилсульфату натрію (ДДСН) різного складу. Показано, що суміші ПАР проявляють синергічне зниження критичної концентрації міцелоутворення та поверхневого натягу. Розраховані мольні частки ДДСН у змішаних міцелах (x^m) і адсорбційних шарах (x^a). Величини параметрів взаємодії БЦП і ДДСН у змішаних міцелах (β^m) і адсорбційних шарах (β^a) негативні та змінюються в залежності від складу суміші.

Ключові слова: суміші ПАР, міцелоутворення, адсорбційні шари.

Вивчення об'ємних та поверхневих властивостей розчинів сумішей поверхнево-активних речовин (ПАР) представляє як теоретичний, так і практичний інтерес [1,2]. ПАР, які застосовують у різних технологічних процесах, зокрема, при очистці стічних вод від ПАР з використанням органічних осаджувачів, для покриття поверхонь з метою гідрофобізації, для відділки тканин та ін., є сумішами, що містять два та більше компонентів [3].

Властивості розчинів сумішей ПАР (критична концентрація міцелоутворення (ККМ), поверхневий натяг, електрична провідність та ін.) відрізняються від властивостей розчинів окремих компонентів суміші. В залежності від складу, будови і співвідношення ПАР у розчині, як правило, спостерігається синергізм або антагонізм у взаємному впливі молекул ПАР різної природи [4]. Найменш вивченими є властивості розчинів сумішей катіонних та аніонних ПАР.

У зв'язку з цим вважається актуальним вивчення об'ємних та поверхневих властивостей водних розчинів сумішей броміду цетилпіридинію (БЦП) та додецилсульфату натрію (ДДСН) з метою оцінки їх взаємного впливу та встановлення оптимальних концентрацій, що забезпечують формування міцних міжфазних адсорбційних шарів.

Попередня очистка БЦП і ДДСН проводилася за методиками [5,6]. Розчини ПАР та їх сумішей готували на бідистильованій і двічі прокип'яченій воді. Мольну частку ДДСН у суміші змінювали від 0,1 до 0,9. Поверхневий натяг розчинів визначали методом Вільгельмі з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² при $T = 293 \pm 1$ К у присутності 0,1 М розчину NaBr. Для зрівняння результатів усі вимірювання проводили в широкому діапазоні концентрацій ПАР $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Проведені дослідження показали, що для розчинів сумішей БЦП і ДДСН при різних значеннях їх мольного співвідношення спостерігається зниження поверхневого натягу та ККМ, тобто досліджуючі суміші проявляють синергізм цих властивостей.

ККМ водних розчинів індивідуальних та бінарних сумішей ПАР визначали за ізотермами поверхневого натягу, представлених на рис. 1. Одержані значення ККМ індивідуальних ПАР добре узгоджуються з літературними даними [7] і становлять для ДДСН – $6,0 \cdot 10^{-3}$ М, а для БЦП – $5,0 \cdot 10^{-4}$ М.

Залежність ККМ бінарних сумішей БЦП і ДДСН від мольної частки ДДСН у розчині (n) показана на рис. 2. В усьому діапазоні мольних співвідношень ПАР значення ККМ їх сумішей нижче значень ККМ індивідуальних компонентів і нижче значень ККМ, розрахованих на основі ідеальної моделі Ланге-Бека [8] за рівнянням

$$\frac{1}{\text{ККМ}_{\text{см}}} = \frac{n}{\text{ККМ}_1} + \frac{(1-n)}{\text{ККМ}_2}, \tag{1}$$

де n – мольна частка ДДСН у бінарному змішаному розчині; ККМ_1 , ККМ_2 і $\text{ККМ}_{\text{см}}$ – критичні концентрації індивідуальних ДДСН, БЦП та їх сумішей, відповідно, що пов'язано з проявленням специфічних взаємодій між молекулами ПАР в їх бінарних розчинах.

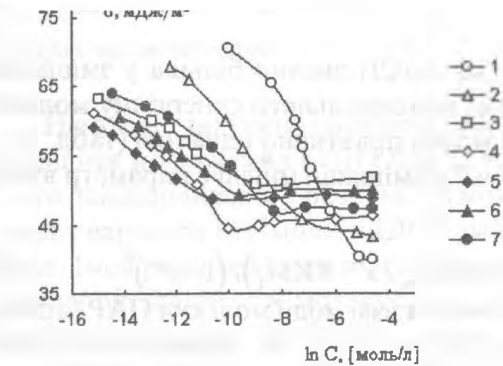


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ДДСН-1, БЦП-2 та їх сумішей з різною мольною часткою ДДСН (n): 3-0,1; 4-0,3; 5-0,5; 6-0,7; 7-0,9.

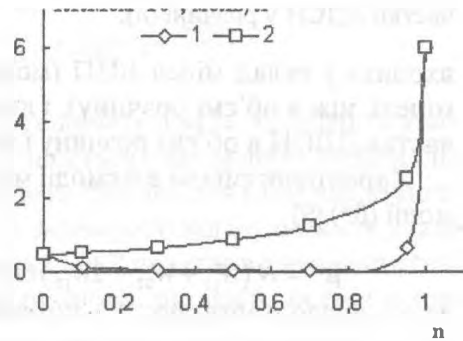


Рис. 2. Критичні концентрації міцелювання сумішей БЦП - ДДСН в залежності від мольної частки ДДСН у розчині (n). (Крива 1 – експериментальні значення ККМ, крива 2 – розраховані значення ККМ).

Базуючись на теорії регулярних розчинів, Рубін [9] отримав рівняння, що встановлює зв'язок ККМ суміші ПАР з ККМ індивідуальних компонентів і мольною часткою одного з ПАР у змішаних міцелах

$$\frac{(x^m)^2 \ln(n \cdot \text{ККМ}_{\text{см}} / x^m \cdot \text{ККМ}_1)}{(1-x^m)^2 \ln[(1-n) \cdot \text{ККМ}_{\text{см}} / (1-x^m) \cdot \text{ККМ}_2]} = 1, \tag{2}$$

де x^m – мольна частка ДДСН у змішаній міцелі.

Розв'язання рівняння (2) дозволило розрахувати мольну частку ДДСН у змішаній міцелі і побудувати криву залежності мольної частки ДДСН у змішаній міцелі від його мольної частки у об'ємі розчину (рис. 3). Введення у розчин БЦП невеликої кількості ДДСН приводить до того, що останній практично повністю

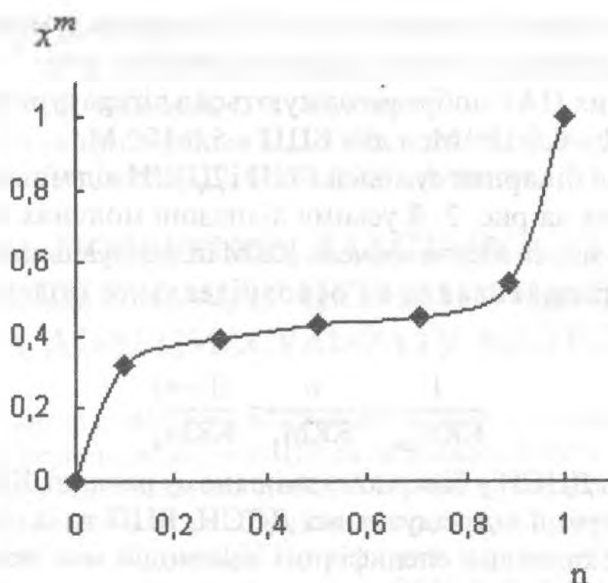


Рис. 3. Мольна частка ДДСН у змішаних міцелах (x^m) з БЦП в залежності від мольної частки ДДСН у розчині (n).

входить у склад міцел БЦП (мольна частка ДДСН значно більша у змішаній міцелі, ніж в об'ємі розчину), і лише в точці максимального синергізму мольна частка ДДСН в об'ємі розчину і змішаній міцелі практично однакові (табл. 1).

Характеристикою взаємодії молекул ПАР у змішаній міцелі є параметр взаємодії (β^m) [9]

$$\beta^m = N(W_{11} + W_{22} - 2W_{12})/RT = \ln(n \cdot \text{KKM}_{\text{см}} / x^m \cdot \text{KKM}_1) / (1 - x^m)^2 \quad (3)$$

де N – число Авогадро; W – потенціальна енергія взаємодії молекул ПАР (індекси 1 і 2 відносяться відповідно до молекул ДДСН і БЦП); R – універсальна газова стала; T – температура.

Розрахунки показали (табл. 1), що для всіх водних розчинів бінарної суміші ПАР виконуються умови синергізму [10]

$$1) \beta^m < 0$$

$$2) |\ln(\text{KKM}_1/\text{KKM}_2)| < |\beta^m|.$$

В точці максимального синергізму, коли мольні частки одного з ПАР у об'ємі розчину (n) і в змішаній міцелі (x^m) однакові

$$n^* = x^{m*} = \frac{\ln(\text{KKM}_1/\text{KKM}_2) + \beta^m}{2\beta^m}, \quad (4)$$

мінімальна концентрація суміші ПАР ($\text{KKM}_{\text{см}(\min)}^*$) у розчині, необхідна для утворення змішаної міцели, може бути розрахована за рівнянням [10]

$$\text{KKM}_{\text{см}(\min)}^* = \text{KKM}_1 \exp \left\{ \beta^m \left[\frac{\beta^m - \ln(\text{KKM}_1/\text{KKM}_2)}{2\beta^m} \right]^2 \right\}. \quad (5)$$

Розрахункові значення $\text{KKM}_{\text{см}(\min)}^*$ і x^{m*} добре узгоджуються з експериментальними даними (табл. 1).

Таблиця 1

Значення критичної концентрації міцелоутворення сумішей БЦП–ДДСН (ККМ_{см}), мольної частки ДДСН (x^m), параметра взаємодії (β^m) у змішаних міцелах та вільної енергії міцелоутворення (ΔG_{mic})

n	x^m	β^m	ККМ _{см} , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$-\Delta G_{mic}$, $\frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$
0				37,0
0,1	0,32	-10,89	$1,25 \cdot 10^{-4}$	43,8
0,3	0,39	-13,57	$5,00 \cdot 10^{-5}$	48,2
0,5	0,43	-16,40	$2,50 \cdot 10^{-5}$	51,6
0,7	0,45	-13,18	$6,25 \cdot 10^{-5}$	47,2
0,9	0,49	-9,88	$2,50 \cdot 10^{-4}$	40,4
1,0				24,9

Розрахункові значення: $x^{m*} = 0,43$; $\text{ККМ}_{см(\min)}^* = 2,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$

Негативні значення параметра взаємодії (β^m) свідчать про те, що енергія взаємодії між молекулами БЦП і ДДСН велика і змінюється в залежності від їх мольного співвідношення у розчині. Це можна пояснити тим, що для БЦП число можливих варіантів взаємодії з ДДСН змінюється в залежності від його вмісту у розчині. Імовірний механізм взаємодії досліджуваних ПАР полягає в електростатичному притяганні між молекулами ПАР різної природи, що посилюється гідрофобними взаємодіями.

Значення вільної енергії міцелоутворення, розраховані за рівнянням [11]

$$\Delta G_{mic} = 2RT \cdot \ln \text{ККМ}_{см} \quad (6)$$

значні і корелюють з параметром взаємодії (β^m) (табл. 1). Це підтверджує той факт, що величина β^m є енергетичною характеристикою молекулярної взаємодії ПАР у змішаних міцелах.

Синергізм відносно зниження поверхневого натягу σ (рис. 1) обумовлений взаємодією між БЦП і ДДСН у змішаному адсорбційному шарі на поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря.

Характеристикою взаємодії молекул ПАР у поверхневому шарі є параметр взаємодії β^σ , який обчислювали за рівняннями (7) і (8), аналогічними (2) і (3)

$$\frac{(x^\sigma)^2 \ln(n \cdot C_{1,2} / x^\sigma C_1^0)}{(1-x^\sigma)^2 \ln[(1-n)C_{1,2} / (1-x^\sigma)C_2^0]} = 1, \quad (7)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(n \cdot C_{1,2} / x^\sigma C_1^0)}{(1-x^\sigma)^2}, \quad (8)$$

де x^σ – мольна частка ДДСН у змішаному адсорбційному шарі на поверхні роз-

поділу фаз розчин ПАР – повітря; C_1^0 , C_2^0 , $C_{1,2}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів ДДСН, БЦП та їх сумішей, відповідно, необхідні для отримання заданого поверхневого натягу при даному значенні n ДДСН.

Як видно з табл. 2, при вибраних значеннях поверхневого натягу в широкому діапазоні мольних співвідношень ПАР у розчині виконуються умови синергізму

$$1) \beta^\sigma < 0$$

$$2) |\ln C_1^0 / C_2^0| < |\beta^\sigma|,$$

і зі збільшенням мольної частки ДДСН у розчині суміші ПАР (n) параметр взаємодії β^σ у поверхневому шарі збільшується, досягаючи свого максимального значення в точці синергізму поверхневого натягу, що визначається різницею в поверхневій активності БЦП і ДДСН і нездатністю менш поверхнево-активних додецилсульфат-йонів виштовхувати з поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря більш поверхнево-активні йони цетилпіридинію.

Таблиця 2

Значення мольної частки ДДСН (x^σ) на поверхні розподілу фаз розчин ПАР — повітря та параметра взаємодії у змішаних адсорбційних шарах (β^σ) при вибраних значеннях поверхневого натягу (σ)

$\sigma, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	n	x^σ	β^σ
55	0,1	0,35	-13,20
	0,3	0,41	-16,08
	0,5	0,44	-17,74
	0,7	0,45	-14,05
	0,9	0,49	-10,18
57	0,1	0,35	-13,22
	0,3	0,41	-15,79
	0,5	0,44	-17,47
	0,7	0,45	-13,81
	0,9	0,49	-9,93

Експериментально знайдені мольні частки ДДСН у змішаних адсорбційних шарах (x^σ) і мінімальна концентрація суміші ПАР ($C_{1,2(\min)}$), необхідна для зменшення поверхневого натягу до певного значення, визначені за рівняннями (7) і (8), в точці максимального синергізму співпадають з розрахунковими значеннями (табл. 3).

$$n^* = x^{\sigma*} = \frac{\ln(C_1^0 / C_2^0) + \beta^\sigma}{2\beta^\sigma}, \quad (9)$$

Таблиця 3

Розрахункові та експериментальні значення мольної частки ДДСН у змішаних адсорбційних шарах (x^σ) на поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря і мінімальної концентрації суміші ПАР ($C_{1,2(\min)}^\sigma$), необхідної для зменшення поверхневого натягу (σ) до певного значення

σ , $\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	n	$x^\sigma_{\text{експ}}$	$C_{1,2}^\sigma (\text{min})_{\text{експ}} \cdot 10^6$, моль/л	$x^{\sigma^*}_{\text{розн}}$	$C_{1,2}^{\sigma^*} (\text{min})_{\text{розн}} \cdot 10^6$, моль/л
55	0,5	0,44	2,8	0,44	2,9
57	0,5	0,44	2,5	0,43	2,3

$$C_{1,2(\min)}^{\sigma^*} = C_1^0 \exp \left[\beta^0 \left(\frac{\beta^\sigma - \ln C_1^0 / C_2^0}{2\beta^\sigma} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Таким чином, у розчинах сумішей БЦП і ДДСН утворення змішаних міцел і адсорбційних шарів на поверхні розподілу фаз розчин ПАР – повітря відбувається за однаковим механізмом, оскільки значення β^m і β^σ не дуже відрізняються. Мольна частка ДДСН, а також параметр взаємодії у змішаному адсорбційному шарі більше значень цих параметрів для змішаної міцели при заданому значенні n , що може бути обумовлено більшою густиною адсорбційного шару та деякою різницею в орієнтації ланцюгів.

Література

1. *Phenomena in Mixed Surfactants Systems*. ACS Symp. Ser. Washington: Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 311. – 349 p.
2. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ / Успехи коллоидной химии / ВНИИПАВ, НПО “Синтез ПАВ”. – Л., 1991. – С. 60-82.
3. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). – М.: Инлитиздат, 1953. – 544 с.
4. Gu B., Rosen M. J. Surface Concentrations and Molecule Interactions in Cationic – Anionic Mixed Monolayers at Various Interfaces // J. Colloid Interface Sci. – 1989. – Vol. 129, № 2. – P. 537-553.
5. Методы получения химических реактивов и препаратов / Под ред. Р. П. Ластовского. – М.: ИРЕА, 1964. – Вып. 11. – 115 с.
6. Тананайко М. М., Вдовенко О. П. Длинноцепочечные аммониевые соли как реагенты при экстракционно-фотометрическом определении алюминия в виде комплекса с пирокатехиновым фиолетовым // Ж. аналитической химии. – 1977. – Т. 32, № 6. – С. 1121-1123.
7. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
8. Lange H., Beck K. H. Zur Mizellbildung in Mischlosungen homologer und nichthomologer Tenside / Kolloid – Z. u. Z. Polymere. – 1973. – Bd. 251, № 6. – S. 424-431.
9. Rubingh D. N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. K. L. Mittal. – N. Y.: Plenum Press. – 1979. – Vol. 1 – P. 337-354.
10. Rosen M. J., Zhu B. Y. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants // J. Colloid Interface Sci. – 1984. – Vol. 99, № 2. – P. 427-434.
11. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – Санкт-Петербург: Химия, 1992. – 279 с.

Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач, О. Г. Мунтян

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

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСИ БРОМИДА ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Резюме

Изучены объемные и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей бромид цетилпиридиния (БЦП) и додецилсульфата натрия (ДДСН) разного состава. Показано, что смеси ПАВ обнаруживают синергетическое понижение критической концентрации мицеллообразования и поверхностного натяжения. Рассчитаны мольные доли ДДСН в смешанных мицеллах (x^m) и адсорбционных слоях (x^a). Величины параметров взаимодействия БЦП и ДДСН в смешанных мицеллах (β^m) и адсорбционных слоях (β^a) отрицательны и изменяются в зависимости от состава смеси.

Ключевые слова: смеси ПАВ, мицеллообразование, адсорбционные слои.

E. A. Streltsova, O. V. Voluvach, O. G. Muntyan

I. I. Mechnikov Odessa National University, Faculty of Physical and Colloidal Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

VOLUME AND SURFACE PROPERTIES OF CETYLPYRIDINIUM BROMIDE AND SODIUM DODECYL SULFATE MIXTURE SOLUTIONS

Summary

The volume and surface properties of cetylpyridinium bromide (CPBr) and sodium dodecylsulfate (NaDS) binary mixtures of various composition water solutions have been studied. It was found that surfactants mixtures show synergetic decrease of critical micelle concentration and surface tension. Molar parts of NaDS in mixed micelles (x^m) and adsorption layers (x^a) have been calculated. The values of CPBr and NaDS interaction in mixed micelles (β^m) and adsorption layers (β^a) parameters are negative and change depending on mixture composition.

Keywords: surfactant mixtures, micellization, adsorption layers.