

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

**Кваліфікаційна робота**  
на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Адсорбція та міцелоутворення поверхнево-активних речовин різної природи у водних розчинах, що містять низькомолекулярні спирти»**

**«Adsorption and micellization of surfactants of various natures in aqueous solutions containing low molecular weight alcohol»**

Виконала: здобувачка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія  
Освітня програма Хімія  
Кравченко Олена Олексіївна

Керівник д. х. н., проф. Стрельцова О.О. \_\_\_\_\_

Рецензент д. х. н., проф. Хома Р. Є. \_\_\_\_\_

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20 \_\_\_\_ р.

Завідувач(ка) кафедри

\_\_\_\_\_  
(підпис)

\_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я)

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_\_

протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . 20 \_\_\_\_ р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК

\_\_\_\_\_  
(підпис)

\_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я)

**Одеса 2024**

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова і присвячена дослідженню впливу низькомолекулярних спиртів на колоїдно-хімічні властивості поверхнево-активних речовин різної природи.

Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за важливішою тематикою кафедри «Наукове обґрунтування і удосконалення фізико-хімічних методів вилучення і концентрування деяких цінних компонентів та поллютантів»

Мета роботи: визначити колоїдно-хімічні властивості Етонію та Твіну-80 у присутності та відсутності пропанол-1 та пропанол-2.

Визначено вплив низькомолекулярних спиртів пропанолу-1 та пропанолу-2 на колоїдно-хімічні властивості катіонної ПАР – Етонію та неіонногенної ПАР Твіну-80.

Можлива область застосування: можна використовувати для створення композицій, сумішей для застосування в якості антисептиків, емульгаторів, солюбілізаторів у виробництві фармацевтичних, косметичних та харчових продуктів.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, Етоній, Твін-80, адсорбція, міцелоутворення.

Дипломна робота складається з: 39 стор. машинописного тексту, 10 рис., 3 табл., 45 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>ВСТУП</b>                                                                                                                                          | 4  |
| <b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>                                                                                                                     | 6  |
| <b>1.1. Основні властивості поверхнево-активних речовин в розчинах, що містять низькомолекулярні органічні сполуки</b>                                | 6  |
| <i>1.1.1. Вплив низькомолекулярних органічних сполук на критичну концентрацію міцелоутворення поверхнево-активних речовин</i>                         | 6  |
| <i>1.1.2. Вплив низькомолекулярних органічних сполук на адсорбцію поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз розчин-повітря</i>                   | 12 |
| <b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b>                                                                                                             | 16 |
| <b>2.1. Об'єкти дослідження</b>                                                                                                                       | 16 |
| <b>2.2. Метод і методика дослідження</b>                                                                                                              | 18 |
| <b>2.3. Результати та їх обговорення</b>                                                                                                              | 19 |
| <i>2.3.1. Ізотерми поверхневого натягу Етонію та Твіну-80 у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2</i>                                  | 19 |
| <i>2.3.2. Міцелоутворення Етонію та Твіну-80 у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2</i>                                               | 24 |
| <i>2.3.3. Кількісний аналіз адсорбції Етонію та Твіну-80 на межі поділу фаз розчин-повітря у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2</i> | 29 |
| <b>ВИСНОВКИ</b>                                                                                                                                       | 33 |
| <b>ЛІТЕРАТУРА</b>                                                                                                                                     | 34 |
| <b>ДОДАТОК</b>                                                                                                                                        | 40 |

## ВСТУП

Останнім часом у дослідженнях колоїдно-хімічних властивостей водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) зростає інтерес до вивчення їхньої поведінки в присутності як низькомолекулярних, так і високомолекулярних сполук [1, 2]. Це зумовлено тим, що змішані системи є цікавими як модельні об'єкти для дослідження складних міжмолекулярних взаємодій, які ведуть до утворення різних супрамолекулярних структур. Крім того, такі дослідження мають практичне значення в біотехнології, екології та хімічній технології [3, 4].

Додавання низькомолекулярних спиртів до водних розчинів ПАР змінює їхню поверхневу активність, що сприяє підвищенню ефективності дії ПАР та відкриває нові можливості для вирішення різноманітних практичних задач. Проте досі залишається невирішеним питання про те, як кількість доданих спиртів впливає на поверхневі властивості ПАР та міцелоутворення. Це питання є цікавим як для подальшого розвитку колоїдної хімії, враховуючи специфіку властивостей таких систем, так і з екологічної точки зору, адже подібні системи можуть бути небезпечними для навколишнього середовища.

Дана робота спрямована на встановлення основних колоїдно-хімічних властивостей, таких як: поверхневий натяг, критична концентрація міцелоутворення, гранична адсорбція Гіббса та ін. Етонію та Твіну-80 у присутності та відсутності низькомолекулярних спиртів (пропанол-1 і пропанол-2).

Для досягнення поставленої мети треба розв'язати наступні задачі:

1. Виконати аналіз літератури та систематизувати інформацію про поверхневі та об'ємні властивості катіонних та неіонногенних поверхнево-активних речовин в умовах наявності низькомолекулярних органічних сполук.

2. Описати об'єкти дослідження, а також метод та методику виконання експерименту (вимірювання поверхневого натягу методом пластинки Вільгельмі).

3. Провести обробку експериментально одержаних ізотерм поверхневого натягу Етонію та Твіну-80 у відсутності та присутності в розчині низькомолекулярних спиртів, визначити критичну концентрацію

міцелоутворення, адсорбційні параметри, кількісні характеристики міцелоутворення і адсорбції на межі поділу фаз водного розчину ПАР – повітря.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Сьогодні дослідники зосереджують свої зусилля на комплексному аналізі об'ємних та поверхневих властивостей різних типів поверхнево-активних речовин. Основними завданнями є: вивчення адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина-газ; порівняння різних теоретичних підходів до аналізу міжмолекулярних взаємодій у змішаних системах та у змішаних адсорбційних шарах, а також дослідження впливу складу розчину на кількісні характеристики міцелоутворення і адсорбції на межі поділу фаз водного розчину ПАР – повітря.

### **1.1. Основні властивості поверхнево-активних речовин в розчинах, що містять низькомолекулярні органічні сполуки**

#### **1.1.1. Вплив низькомолекулярних органічних сполук на критичну концентрацію міцелоутворення поверхнево-активних речовин**

Введення добавок високо- і низькомолекулярних сполук може суттєво змінювати властивості водних розчинів ПАР. Розчини ПАР з додаванням спирту можуть володіти більшою поверхневою активністю, ніж ПАР окремо, що має не тільки теоретичний інтерес, а й широко застосовується на практиці, наприклад, в мікроемульсіях, де ПАР є більш ефективними регуляторами властивостей дисперсних систем та процесів, що в них перебігають. Крім того, суміші ПАР з нижчими спиртами використовують для збільшення змочування гідрофобних поверхонь (наприклад, політетрафторетилену). З іншого боку, в багатьох технологіях, пов'язаних з дисперсними системами (суспензіями, емульсіями, пастами), використовують розчини з багатокомпонентним вмістом, в тому числі водні розчини спиртів. Так, наприклад, водно-спиртові розчини застосовуються в якості дисперсійного середовища в паливних суспензіях або як дисперсна фаза в паливних емульсіях [5].

У водних розчинах молекули ПАР починають агрегувати і утворювати міцели при концентрації, яка називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), і є одним з найважливіших фізичних параметрів ПАР.

Багато зусиль прикладене для оцінки міцелоутворення в змішаних поверхнево-активних системах, де можна спостерігати явище синергізму або антагонізму. Синергетичні ефекти проявляються в концентраційній залежності поверхневого натягу і ККМ, зростанні розміру міцел, підвищенні в'язкості розчину [6,7].

У більшості статей ККМ визначають вимірюванням електропровідності та поверхневого натягу, що дає можливість аналізувати вплив органічних сполук на процес міцелоутворення. Так, автори Nazemi T., Sadeghi, R. [8] визначили ККМ, ступінь дисоціації протионів міцел при додаванні в розчини катіонних ПАР (бромідів 1-додецил-3-метилімідазолію і додецилтриметиламонію) низькомолекулярних спиртів – метанолу, етанолу, пропанолу-1, бутанолу-1, етиленгліколю та пропіленгліколю. Результати показали, що метанол, етанол, етиленгліколь і пропіленгліколь діють як со-розчинники і трохи підвищують ККМ обох ПАР у водно-спиртових розчинах. Однак більш гідрофобні розчинники пропанол-1 і бутанол-1 діють як со-ПАР і знижують ККМ. Автори пояснили цей факт різницею між відносною діелектричною проникністю доданого органічного розчинника та діелектричною проникністю чистої води.

В роботі [9] вивчено вплив метанолу та етанолу на міцелоутворення катіонних ПАР - бромідів додецилтриметиламонію та цетилтриметиламонію у водному середовищі і встановлено, що додавання метанолу та етанолу у воду змінює деякі фізичні властивості змішаного розчинника, внаслідок чого змінюються фізико-хімічні властивості розчину ПАР. ККМ обох катіонних ПАР зростає зі збільшенням вмісту метанолу та етанолу до 0,40 об'ємної частки, після чого спостерігається зниження ККМ для системи ПАР – етанол – вода, що пояснюється проникненням молекули спирту в ядро міцели. Термодинамічні дослідження показали, що гідрофобність зменшується зі збільшенням вмісту метанолу та етанолу, ККМ збільшується до 0,40 об'ємної частки, після чого спостерігається незначне зменшення ККМ для системи ПАР – етанол – вода. Значення  $\Delta G_{mic}^0$  для обох систем не мають лінійної кореляції з різними

досліджуваними параметрами розчинника. Зміна відношення поверхневого натягу розчинника до граничного поверхневого натягу при зміні об'ємної частки спирту дає нову шкалу для опису сольвофобного ефекту. Можна зробити висновок, що агрегативна поведінка катіонних ПАР у водних органічних розчинах може модулюватися просто сольвофобними параметрами вуглеводнів у змішаних розчинниках.

Вивчено міцелоутворення броміду октадецилтриметиламонію у водному розчині у відсутності або присутності 70 г/л коротколанцюгового спирту, включаючи метанол, етанол, пропанол-1 та бутанол-1 [10]. Визначено ККМ, ступінь іонізації ( $\alpha$ ) поверхні міцел, стандартну зміну вільної енергії Гіббса міцелоутворення ( $\Delta G_{mic}^0$ ). Присутність спирту та зміна довжини ланцюга спирту змінює гідрофобний ефект, електростатичну взаємодію та присутність молекули спирту в міцелі, що призводить до зміни їхньої поведінки при міцелоутворенні. Дані  $\Delta G_{mic}^0$  також дійсно підтверджують утворення міцел. Ці результати допомагають зрозуміти молекулярну взаємодію між ПАР та спиртом і надалі отримати певну інформацію про внесок со-розчинника в рецептуру композицій ПАР.

Додавання спиртів несприятливо впливає на процес міцелоутворення, що проявляється у більшому значенні ККМ порівняно з чистою водою. Зі збільшенням довжини ланцюга спирту гідрофобний ефект, електростатична взаємодія і присутність спирту в міцелі можуть змінювати процес міцелоутворення, що призводить до зменшення значення ККМ [10].

На сьогоднішній день багато дослідників приділяють увагу вивченню міцелоутворення броміду тетрадецилтриметиламонію та додецилсульфату натрію в міцелярних розчинах водно – етанольної суміші з різною масовою часткою етанолу [11]. Встановлено, що додавання етанолу впливає на взаємодії між гідрофобними та гідрофільними групами ПАР. Це може послаблювати гідрофобний ефект молекул катіонної ПАР, що є недоліком для міцелоутворення, але одночасно підсилює електростатичну взаємодію між їх протилежно зарядженими групами, що сприяє утворенню міцел. При низькій

кількості етанолу молекули можуть проникати в полярну область міцели, знижуючи щільність поверхневого заряду міцел і зменшуючи електростатичне відштовхування між головними групами, що також сприяє утворенню міцел. Збільшення кількості етанолу можна пояснити збільшенням електростатичного притягання між двома протилежно зарядженими, полярними, іонними головними групами обох ПАР при змішуванні. Для отримання інформації про міцелоутворення були проведені вимірювання поверхневого натягу та електричної провідності. Зафіксовано два розриви в значенні електричної провідності. Це пояснюється тим, що форма міцели змінюється і утворюються різні агрегати. Також було отримано інформацію про ступінь дисоціації протиіонів та фазовий перехід за допомогою вимірювання електричної провідності.

Для дослідження міцелярних властивостей бінарних сумішей були застосовані циклічна вольтамперометрія та динамічне світлорозсіювання. Було показано, що фазовий перехід везикул та великих міцел у змішані міцели, відбувається при надлишку в розчині катіонної ПАР та низькомолекулярного спирту – етанолу. Використано теорію регулярних розчинів для визначення різних параметрів взаємодії в різних системах і встановлено синергітичні ефекти при утворенні змішаних міцел. Параметр молекулярної взаємодії визначали за рівнянням Рубіна-Розена [11].

Досліджено вплив пропанолу-2 на міцелоутворення бінарних сумішей амфотерної ПАР 3-(N-додецилетилендіаміна)-2- гідроксипропілсульфонату натрію ( $C_{12}AC$ ), з неіоногенною ПАР, поліоксіетиленовим ефіром октилфенолу, що містить сім оксіетиленгліколевих груп (ОП-7) [12]. Дослідження проводили в змішаному розчиннику вода – пропанол-2 при  $25 \pm 0.2^\circ C$  з концентрацією пропанолу-2 в об'ємному розчині в діапазоні від 0 до 100 г/л. Тензіометрією та спектрофотометрією визначали ККМ як у відсутності, так і в присутності спирту в розчині. В результаті були отримані дані про молярні частки компонентів та коефіцієнти активності у змішаній міцелі, параметри взаємодії між двома ПАР та термодинамічні параметри. Зміна ККМ і параметрів міцелоутворення в

залежності від концентрації пропанолу-2 може пояснюється його здатністю руйнувати структуру і змінювати конформації  $C_{12}AC$ . Синергетичний ефект між двома ПАР спостерігається при певній концентрації пропанолу-2. Термодинамічні дані показують, що міцелоутворення суміші  $C_{12}AC/OP-7$  є самодовільним процесом, який визначається ентропією. Присутність пропанолу-2 викликає значний внесок ентропії в процес міцелоутворення, і цей внесок збільшується при підвищенні концентрації пропанолу-2, що негативно впливає на утворення змішаної міцели.

Згідно з даними [13], значення ККМ синтезованих катіонних ПАР зменшуються при подовженні гідрофобного ланцюга. У головній групі ПАР типу бромиду додецилтриалкіламонію при збільшенні об'єму алкільної групи в ряду метил < етил < пропіл < бутил призводить до зменшення ККМ. У випадку ПАР, що містять метил- та етил- фрагменти в головній групі, зі збільшенням об'єму алкільної групи значення ККМ зростають, а у ПАР з пропіл- і бутил-фрагментами, значення ККМ зменшується. У ПАР типу бромід додецилалкілізопропіламонію з подовженням алкільного ланцюга в головній групі алкільного ланцюга в напрямку метил < етил < пропіл, ККМ знижується. Виходячи з вищесказаного можна стверджувати, що з подовженням алкільних та алкілольних ланцюгів у головній групі, а також при заміні алкільної групи на алкілольний фрагмент, ККМ ПАР зменшується.

Розглянуто міцелярні властивості 3-(Ндодецилетилендіаміно)-2-гідроксипропілсульфонату натрію ( $C_{12}AC$ ) у водному розчині без спиртів та зі спиртами, зокрема метанолом, етанолом, пропанолом-1 та бутанолом-1 [14]. При постійній концентрації спирту 70 г/л за масою, додавання коротколанцюгових спиртів до водного розчину індукує збільшення ступеня іонізації ( $\alpha$ ) міцели порівняно з чистою водою. Присутність спирту призводить до зміни полярності або когезійної енергії змішаного розчинника, змінює гідрофобну дію ПАР, конформацію головної групи молекули  $C_{12}AC$  і коефіцієнт розподілу спирту. Розрахована стандартна вільна енергія міцелоутворення ( $\Delta G_{mic}^0$ ).

Додавання метанолу та етанолу впливає на фізичні властивості змішаного розчинника, наслідком чого є зміна фізико-хімічних властивостей розчину ПАР [15]. ККМ як для ДТАБ, так і для КТАБ підвищується при збільшенні вмісту метанолу та етанолу до 0,40 об'ємної частки, після чого для системи ПАР – етанол – вода спостерігається зниження ККМ. Це незвичайне явище пояснюється проникненням молекули спирту в ядро міцели. Термодинамічні дослідження показують, що гідрофобність зменшується зі збільшенням вмісту метанолу та етанолу. Значення  $\Delta G_{mic}^0$  у системах ПАР – метанол – вода та ПАР – етанол – вода не мають лінійної кореляції з параметрами розчинника.

Вимірювання поверхневого натягу, густини, динамічної в'язкості та електропровідності водних розчинів п-(1,1,3,3-тетраметилбутил) феноксиполі(етиленгліколю) (Тритон Х-100 або ТХ-100) і додецилсульфату натрію (ДДСН) суміші з коротколанцюговим спиртом (метанол, етанол або пропанол) [16] дозволило зробити висновок, що ПАР можуть агрегувати як в присутності спирту, так і навпаки. Концентрація, при якій спирт починає утворювати агрегати, незначно залежить від складу та концентрації суміші ПАР і близька до концентрації, отриманої для водних розчинів даного спирту. З іншого боку, суміш ПАР може утворювати міцели лише в тому діапазоні концентрацій спирту, в якому він присутній у мономерній формі в об'ємній фазі. При дуже низькій концентрації етанолу і пропанолу-1 відбувається зниження ККМ суміші ПАР. Уявний і парціальний молярний об'єм води практично не залежить від складу і концентрації суміші ПАР і подібний до отриманого у водному розчині спирту. Однак об'ємні властивості спиртів дещо залежать від складу і концентрації суміші ПАР. Подібно до водного розчину одного спирту, уявна молярна ізотерма об'єму метанолу в досліджуваних розчинах не має екстремуму на відміну від етанолу та пропанолу-1. Уявні молярні об'єми суміші ПАР у міцелярному стані вищі, ніж у мономерній формі. Склад змішаних міцел відображає схильність ТХ-100 і ДДСН до міцелоутворення в їх водних розчинах у присутності спирту.

У випадку TX-100 і TX-165 [17] навіть дві молекули води можуть бути з'єднані з однією оксиетиленовою групою через водневий зв'язок і навколо гідрофобної частини ПАР молекули води орієнтовані відповідним чином. Присутність пропанолу-1 може змінити орієнтацію молекул води навколо ПАР. Дипольний момент групи -ОН у воді і в пропанолі-1 можна порівняти. Таким чином, можливо, що молекула води, пов'язана з оксиетиленовою групою, замінюється на молекулу пропанолу-1. Це збільшує ентропію розчину і тому адсорбція молекул TX-100 і TX-165 зменшується. З одного боку, збільшення концентрації пропанолу-1 зменшує діелектричну проникність розчину а з іншого боку, замінює молекули води на гідрофільні та гідрофобні групи ПАР, зменшуючи вільну енергію Гіббса розчину за рахунок збільшення ентропії. Не виключено, що при концентрації пропанолу-1, яка дорівнює і перевищує його ККМ, утворюються невеликі змішані агрегати і адсорбція ПАР на межі поділу фаз вода – повітря є низькою.

### **1.1.2. Вплив низькомолекулярних органічних сполук на адсорбцію поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз розчин-повітря**

Характерною властивістю ПАР є їх здатність концентруватися на межі поділу розчин - повітря і знижувати поверхневий натяг водного розчину. Цей ефект ПАР пов'язаний з особливою будовою їх молекул, які складаються з гідрофільної (полярної) і гідрофобної (неполярної) частин. Результати вимірювання поверхневого натягу водних розчинів ПАР дозволяють визначити адсорбційні параметри ПАР і надають інформацію про властивості та структуру моношарів ПАР на межі поділу фаз [18-20].

В більшості робіт, присвячених адсорбції як іоногенних, так і неіоногенних ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, на основі ізотерм поверхневого натягу розраховані величини поверхневої активності, граничної адсорбції і площі, яку займає молекула ПАР в поверхневому шарі, ККМ [20, 21, 23], а також значення стандартної вільної енергії адсорбції Гіббса та інші термодинамічні параметри процесу [20, 22]. Особливу увагу автори [22, 23] приділяють дослідженню

впливу температури розчину, довжини вуглеводневого радикалу, зміни кислотності середовища та добавок сильних електролітів на основні параметри процесу адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря.

Дослідження поверхневих властивостей показало, що присутність метанолу та етанолу суттєво впливає на поверхневі явища ДТАБ та КТАБ [15]. Видно, що за наявності етанолу в об'ємних фракціях молекули ПАР більше не знаходяться в ідеальному розташуванні. Вони диспергуються в середовищі через відсутність врівноваження гідрофільних і гідрофобних сил.

Міжфазну поведінку броміду октадецилтриметиламонію (БОТА) у водному розчині без або з 70 г/л коротколанцюгового спирту, включаючи метанол, етанол, 1-пропанол та 1-бутанол, досліджували методами тензіометрії та кондуктометрії при 313,15 К [24]. На основі даних тензометрії визначено максимальну адсорбцію ( $\Gamma_{max}$ ) на межі поділу фаз повітря – рідина, мінімальну площу, що приходить на молекулу ( $S_{min}$ ) в насиченому поверхневому шарі. Присутність спирту та зміна довжини ланцюга спирту змінює гідрофобний ефект, електростатичну взаємодію та присутність молекули спирту на межі поділу фаз повітря – рідина, що призводить до зміни міжфазної поведінки. Ці результати допомагають зрозуміти молекулярну взаємодію між ПАР і спиртом і надалі отримати певну інформацію про внесок со-розчиннику в рецептуру суміші. Максимум адсорбції на межі поділу фаз повітря – рідина в присутності метанолу зростає порівняно з чистою водою, тоді як зі збільшенням довжини ланцюга спирту він зменшується. Мінімальна площа на молекулу на насиченій поверхні поділу фаз, має зворотну тенденцію.

Розглянуто міжфазні властивості 3-(Ндодецилетилендіаміно)-2-гідроксипропілсульфонату натрію ( $C_{12}AC$ ) у водному розчині без спиртів та зі спиртами, зокрема метанолом, етанолом, пропанолом-1 та бутанолом-1 [25]. Поверхнева надлишкова концентрація ( $\Gamma_{max}$ ) збільшується при додаванні метанолу та етанолу, тоді як вона зменшується в присутності пропанолу-1. Мінімальна площа поверхнево-активної групи (аміну) на межі поділу фаз повітря – рідина має зворотну тенденцію. Стандартна вільна енергія адсорбції ( $\Delta G_{adc}^0$ )

вказує на те, що збільшення довжини ланцюга спирту у водному розчині є сприятливим для адсорбції  $C_{12}AS$  на межі поділу фаз повітря – рідина.

Вимірювання поверхневого натягу дало інформацію про залежність поверхневої надлишкової концентрації, мінімальної площі, що припадає на молекулу ПАР в поверхневому шарі та стандартної енергії Гіббса адсорбції від кількості органічного розчинника.

Вольгардт із співробітниками [26] вивчали властивості адсорбційних шарів додеканола на поверхні поділу фаз розчин ПАР – повітря. На підставі даних динамічного поверхневого тиску встановили наявність в адсорбційному шарі фазового переходу першого роду, існування якого визначається об'ємною концентрацією ПАР і температурою. Методом мікроскопії кута Брюстера виявили, що за точкою фазового переходу починається утворення та зростання конденсованої фази. Експериментальні дані узгоджуються з теоретичними даними, отриманими із залученням уявлень дифузійної кінетики адсорбції ПАР із розчинів, що передбачає утворення в адсорбційному шарі великих та малих агрегатів. Продемонстрована аналогія у фазовій поведінці адсорбційних шарів додеканола та його моношарів, одержаних на поверхні води методом розтікання розчину.

Актуальним є розробка методів моделювання для розрахунку поверхневого натягу водних розчинів поверхнево-активних речовин, що забезпечило б хорошу відповідність експериментальним даним [27, 28]. Автори [29] застосовували спрощену модель адсорбції одноланцюгових НПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, що точно враховує вплив конформації вуглеводневих ланцюгів ПАР на поверхні. У роботі [30] запропоновано інтегрований підхід до кількісного прогнозування поверхневого натягу водних розчинів ПАР, що поєднує класичне молекулярно-динамічне моделювання з молекулярно-термодинамічною теорією.

Для вивчення впливу ізопропілового та етилового спиртів на поверхневий натяг чистих і змішаних розчинів Твінів з додецилсульфатом натрію, автори

застосували теоретичну адитивну модель Файнермана-Міллера [31, 32], яка для розчинів суміші двох компонентів (ПАР) має вигляд:

$$\exp \bar{P} = \exp \bar{P}_1 + \exp \bar{P}_2 - 1 \quad (1)$$

де  $\bar{P} = P\omega/RT$ ,  $\bar{P}_1 = P_1\omega_1/RT$ ,  $\bar{P}_2 = P_2\omega_2/RT$  – безрозмірний поверхневий тиск розчинів суміші та індивідуальних ПАР 1 і 2 відповідно;  $\omega$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  – молярні площі поверхні розчинника в розчині суміші та в індивідуальних розчинах ПАР 1 і 2;  $P$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  – поверхневий тиск розчинів суміші та індивідуальних розчинів ПАР 1 і 2 при тій самій концентрації, що і в суміші. Для сумішей ПАР з різними значеннями молярної площі поверхні, величина  $\omega$  в рівнянні (4.9) може бути приблизно розрахована за рівнянням:

$$\omega = \frac{\omega_1 \bar{P}_1 + \omega_2 \bar{P}_2}{P_1 + P_2} = \omega_1 \frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2}{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)} \quad (2)$$

Розрахунок поверхневого натягу індивідуальних і змішаних розчинів Твінів і ДДСН в присутності спиртів за допомогою адитивної моделі показав, що в широкій області концентрацій етилового та ізопропілового спиртів спостерігається практично повний збіг експериментальних і розрахованих залежностей  $\sigma = f(C_{\text{спирту}})$  як для двокомпонентних систем (ПАР + спирт), так і для трикомпонентних систем (ПАР 1 + ПАР 2 + спирт) [33].

Незважаючи на проведені дослідження, на сьогодні залишається нерозв'язаним питання впливу кількості введених спиртів на поверхневі властивості ПАР, що є важливим як для розвитку колоїдної хімії (з огляду на специфіку властивостей таких систем), так і з екологічної точки зору, оскільки подібні системи можуть бути шкідливими для навколишнього середовища.

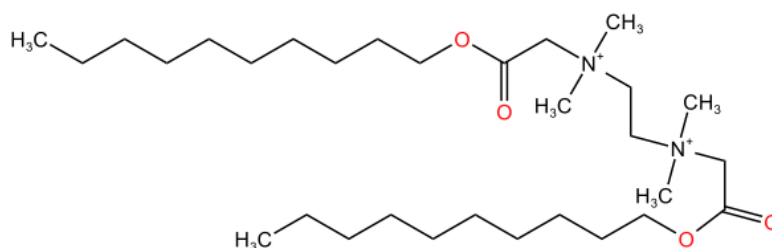
Вивчення процесу адсорбції та міцелоутворення ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря в присутності спиртів, надає важливу інформацію про природу вказаного процесу [34, 35] і може бути використано для прогнозування ефективності застосування ПАР.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження слугували катіонна ПАР – Етоній та неіоногенна ПАР – Твін-80. В якості низькомолекулярних спиртів використовували пропанол-1 та пропанол-2.

**Етоній** (дихлорид етилен-1,2-біс-(N-диметилкарбдецилоксиметил)-амонію – біс четвертинна амонієва сполука), що відноситься до катіонних ПАР (граничнодопустима концентрація 0,05 - 0,5 мг/л [36]).



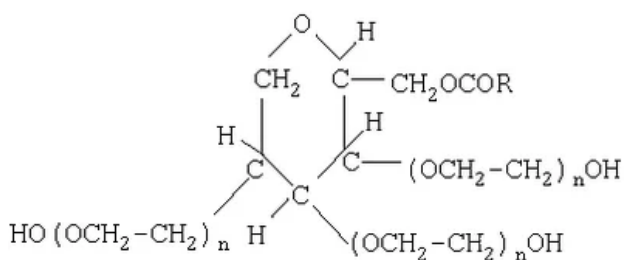
Молекули Етонію мають два гідрофобних «хвоста» і дві полярні групи, які зв'язані між собою спейсерною короткою групою  $(-\text{CH}_2)_2$ , і виявляють амфифільні властивості. Відповідно даних літератури він може утворювати в розчинах при концентрації вище критичної концентрації міцелюутворення (ККМ) сферичні міцели.

Етоній порошкоподібний, гігроскопічний, при кімнатній температурі добре розчиняється у воді та етанолі, термічно стійкий до  $170^\circ\text{C}$ , стійкий в кислих середовищах, але розкладається в лужному середовищі. У порівнянні із солями первинних, вторинних і третинних алкіламінів володіє більш основними властивостями. Молярна маса Етонію становить 585,7 г/моль, в інтервалі концентрації ККМ =  $3.2 \text{ ммоль/дм}^3$ ,  $\sigma_{\text{p/г}}$  при ККМ =  $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ;  $\cos\Theta = 0/45$  (парафін, 0.03% розчин) [37].

**Твіни-** це неіоногенні поверхнево-активні речовини, які не дисоціюють у водних розчинах. Вони є оксиетильованими ефірами ангідросорбіту та жирних кислот. Розчинність неіоногенних ПАР у воді зумовлена наявністю в їх структурі функціональних ефірних або гідроксильних груп, які мають високу спорідненість до води.

Усі Твіни добре розчиняються у воді, помірно – в метанолі, толуолі, етанолі, етилацетаті, а також у кукурудзяній та периковій олії. Вони не розчиняються в мінеральних оліях, є стабільними і слабо летючими. Твіни не утворюють осаду при контакті з розчинами мінеральних кислот, лугів та натрію хлориду.

**Твін-80** (оксиетильований естер сорбітану і олеїнової кислоти, поліоксіетилен 20 сорбітанмоноолеат) має наступну будову:



і містить у своєму складі 20 оксиетильних груп ( $m + n$ ) з довжиною вуглеводневого радикала  $(-R) - C_{17}H_{33}$ .

Твін-80 відрізняється від інших Твінів наявністю подвійного зв'язку в молекулі. Він є маслянистою рідиною. ККМ =  $4,7 - 6,56 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Пропанол-1 або пропіловий спирт, 1- пропанол ( $C_3H_7OH$ )** — одноатомний первинний спирт, безбарвна рідина з характерним спиртовим запахом. Молярна маса спирту становить 60 г/моль, температура кипіння та плавлення  $97^\circ\text{C}$  та  $-127^\circ\text{C}$  відповідно, а  $\sigma$  при  $t = 20^\circ\text{C}$  становить 24,48 мДж/м<sup>2</sup>. Пропанол-1 застосовують як розчинник для поліамідних чорнил, воску, поліакрилонітрилу, природних і синтетичних смол; у виробництві поліетилену низького тиску; для отримання карбометоксицелюлози; як знежирювач металів; співрозчинник полівінілхлоридних адгезивів; желатинуючий та пластифікуючий агент целюлозоацетатних плівок; алкілюючий агент. Його використовують також для отримання пропіонової кислоти, пропіонового альдегіду, пропілацетату, пропіламіну, поверхнево-активних речовин, деяких фармацевтичних препаратів, пестицидів [38].

**Пропанол-2 або 2-пропанол, ізопропанол** — найпростіший вторинний одноатомний спирт аліфатичного ряду. Уявляє собою безбарвну рідину з

характерним різким запахом. Молярна маса спирту становить 60 г/моль, температура кипіння та плавлення 82,4°C та -98,5 °C відповідно, а  $\sigma$  при  $t = 20$  °C становить 23,79 мДж/м<sup>2</sup>. Пропанол-2 розчинний у воді, етанолі, етерах і хлороформі. Розчиняє етилцелюлозу, полівінілбутирал, багато масел, алкалоїди, гуми й природні смоли. Нерозчинний у розчинах солей. Основна кількість Пропанолу-2 використовується для отримання ацетону, однак вона зменшується через серйозну конкуренцію збоку кумольного методу виробництва ацетону. Пропанол-2 використовують як розчинник для жирів, натуральних і синтетичних смол, нітролаків, алкалоїдів, протеїнів, хлорофілу та інших речовин. Він застосовується як складова частина детергентів (рідкі мила). Велика кількість Пропанолу-2 використовується для поліпшення якості пального як паливна присадка. [39].

## 2.2. Метод і методика дослідження

Значення поверхневого натягу водних розчинів Етонію та Твіну-80 у відсутності та в присутності спирту визначали при кімнатній температурі по методу Вільгельмі [40] (пластинка, яка втягується) з точністю  $\pm 0,5$  мДж/м<sup>2</sup>. Суть методу полягала в наступному: до коромисла торсійних терезів вішали скляну пластинку зі скляною ниткою. Пластинку врівноважували за допомогою терезів з досліджуваним розчином ПАР. В момент зіткнення пластинка втягувалась в об'єм рідини. Повільно переміщуючи ручку терезів, досягали моменту урівноваження пластинки. Розрахунок поверхневого натягу вели відносним методом, для чого визначали силу, яка відповідає відриву пластинки від досліджуваного розчину та від стандартного розчину (дистильована вода) з відповідним значенням поверхневого натягу. Перед кожним вимірюванням поверхневого натягу і досліджуваному розчині досягали стану рівноваги за 1 годину.

Значення поверхневого натягу водних розчинів ПАР розраховували за рівнянням:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_{H_2O}} = \frac{F_x}{F_{H_2O}}, \quad (3)$$

звідки

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{F_x}{F_{H_2O}}. \quad (4)$$

## 2.3. Результати та їх обговорення

### 2.3.1. Ізотерми поверхневого натягу Етонію та Твіну-80 у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2

Більшість досліджень присвячено впливу спиртів на адсорбційні властивості розчинів іонних ПАР на межі поділу фаз рідина-газ. Відомо, що спиртові добавки змінюють ступінь іонізації та ступінь зв'язування протиіонів іонних ПАР. Однак спирти можна використовувати як допоміжні ПАР у поєднанні з катіонними ПАР, зокрема, біс четвертинними амонієвими сполуками, які зараз користуються великим попитом у фармацевтичній промисловості.

Проведені дослідження показали, що при додаванні пропанолу-1 і пропанолу-2 до розчину Етонію зафіксовано зменшення поверхневого натягу (рис. 1, 2). Концентрація Етонію в розчинах складала  $(0,25-4) \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> та підтримувалась сталою в процесі всіх експериментальних дослідженнях, а концентрацію спиртів змінювали в діапазоні 0,1 – 0,6 моль/дм<sup>3</sup>. Використана катіонна ПАР не підлягала додатковій очистці, що може мати вплив на значення поверхневого натягу.

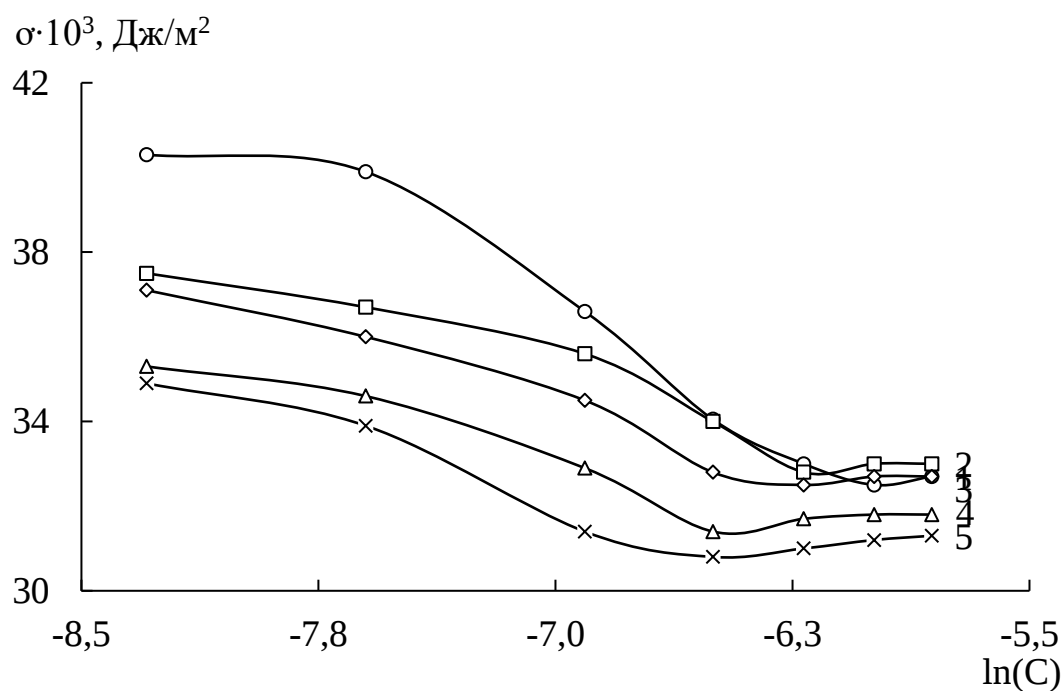


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації Етонію у відсутності (1) і за присутності пропанолу-1 з концентрацією 0,1 моль/дм³ (2), 0,2 моль/дм³, (3), 0,4 моль/дм³ (4) і 0,6 моль/дм³ (5).

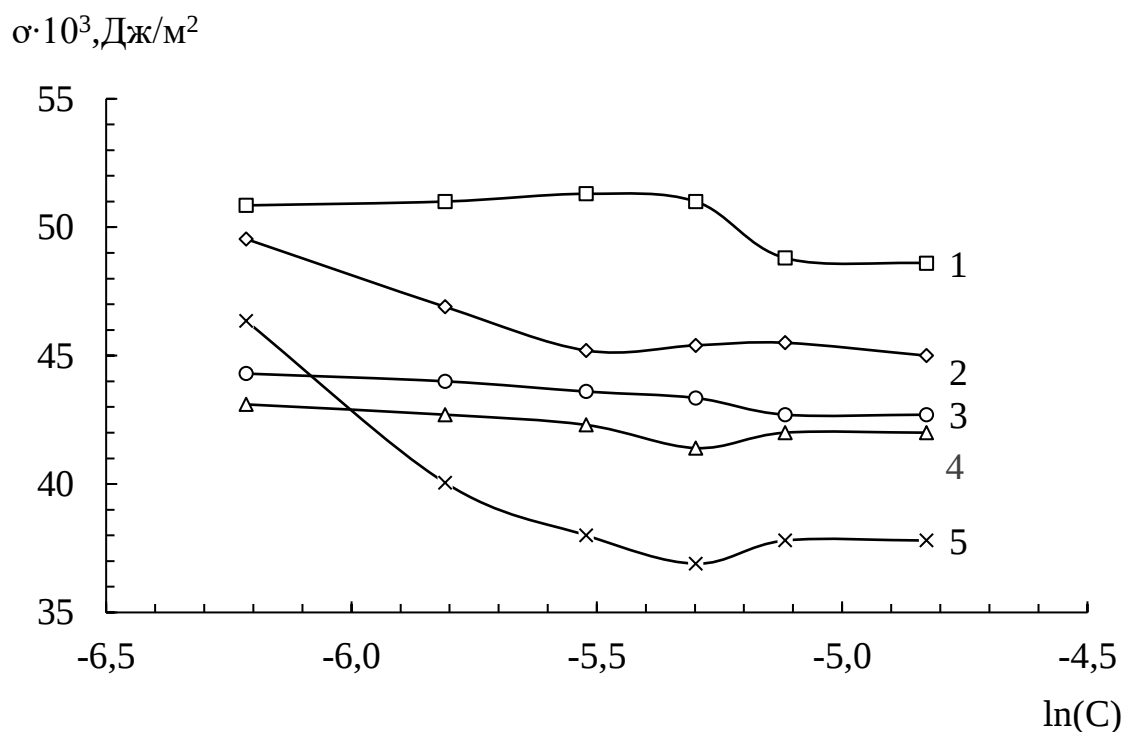


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації Етонію у відсутності (1) і за присутності пропанолу-2 з концентрацією 0,2 моль/дм³ (2), 0,1 моль/дм³, (3), 0,6 моль/дм³ (4) і 0,4 моль/дм³ (5).

На кривих  $\sigma = f(\ln C)$  Етонію спостерігається синергетичне зниження поверхневого натягу в області достатньо розбавлених розчинів, що може свідчити як про утворення агрегатів ПАР різної природи в об'ємі розчину, так і про формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин – повітря. В присутності пропанолу-1, порівняно з пропанолом-2, спостерігається помітніше зменшення величини поверхневого натягу розчину Етонію.

Ізотерми поверхневого натягу Етонію у присутності та відсутності спиртів не є типовими для розчинів міцелоутворюючих ПАР. Як бачимо, з ростом концентрації етонію поверхневий натяг спочатку знижується, а після ККМ, тобто при подальшому збільшенні концентрації декілька підвищується, що може бути обумовлено впливом домішок у використаному препараті.

Максимально поверхневий натяг водних розчинів Етонію при додаванні спиртів знижується в області їх великих концентрацій. Мінімальна величина поверхневого натягу залежить від природи спирту та його концентрації.

Так, поверхневий натяг водного і водно-спиртових розчинів Етонію змінюється в ряду:

$$\sigma (\text{без спирту}) > \sigma (C_{\text{спирту}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3) > \sigma (C_{\text{спирту}} = 0,4 \text{ моль/дм}^3)$$

Таким чином, показано, що додавання низькомолекулярних спиртів призводить до зменшення поверхневого натягу розчинів Етонію. Встановлено, що суттєвіше поверхневий натяг розчинів Етонію знижується в присутності пропанолу-2, що пов'язано з його більшою поверхневою активністю в порівнянні з пропанолом-1.

Дослідження поверхневого натягу водного та водно-спиртового розчину Твіну проводили при незмінній концентрації неінногенної ПАР  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, в той час як, концентрація пропанолу-1 та пропанолу-2 збільшувалась від 0,1 до 1,5 моль/дм<sup>3</sup>.

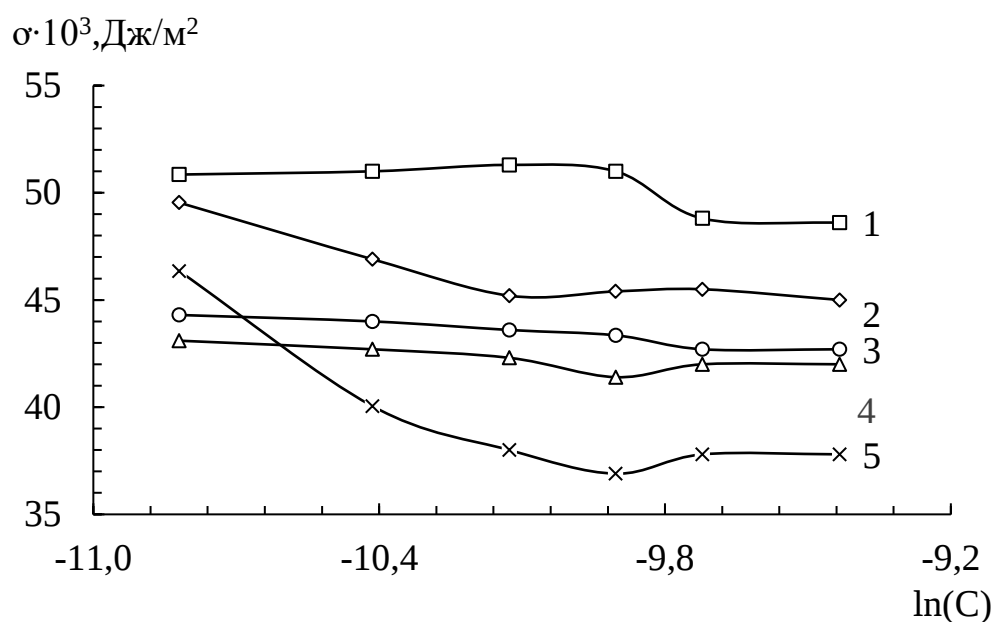


Рис. 3. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації Твіну-80 за присутності пропанолу-1 з концентрацією 0,2 моль/дм<sup>3</sup> (1), 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (2), 0,6 моль/дм<sup>3</sup> (3), 0,4 моль/дм<sup>3</sup> (4) і у відсутності (5).

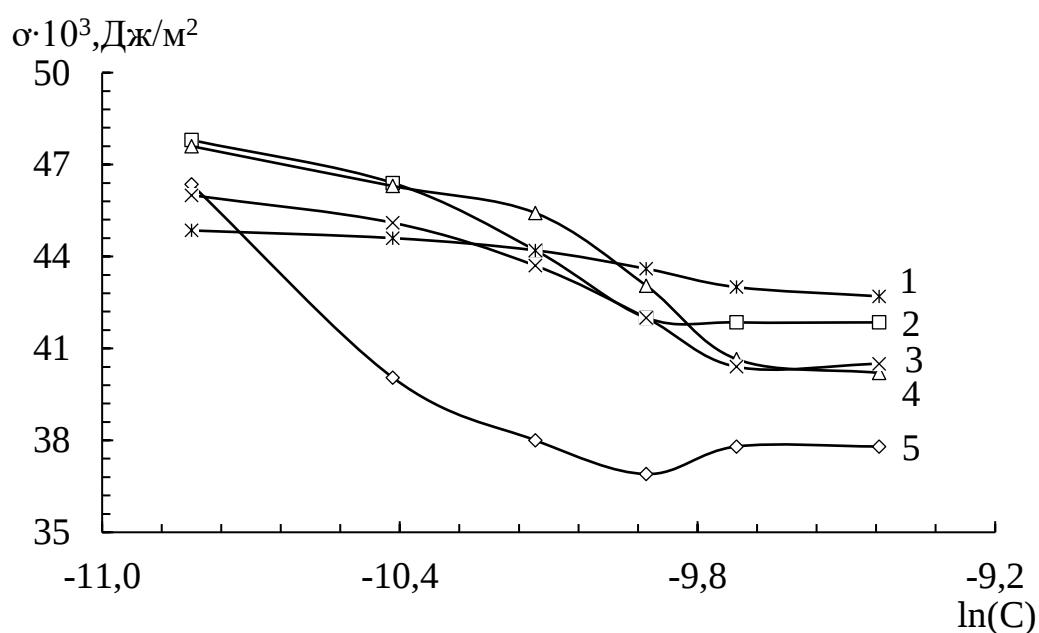


Рис. 4. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації Твіну-80 за присутності пропанолу-2 з концентрацією 0,6 моль/дм<sup>3</sup> (1), 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (2), 0,4 моль/дм<sup>3</sup> (3), 0,2 моль/дм<sup>3</sup> (4) і у відсутності (5).

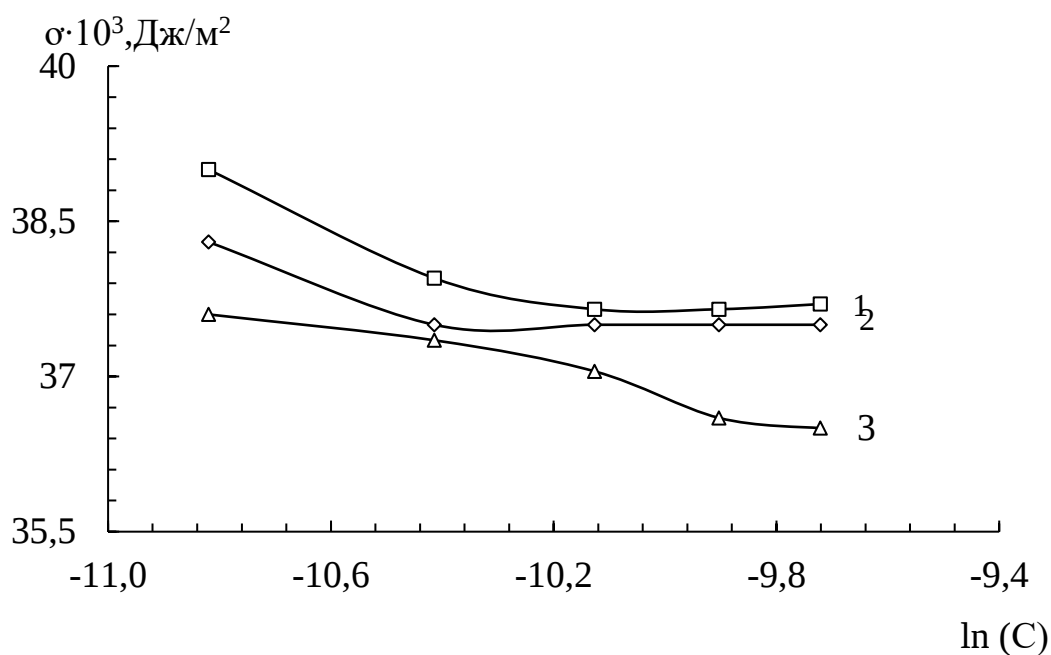


Рис. 5. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації Твіну-80 за присутності пропанолу-1 з концентрацією 1,0 моль/дм<sup>3</sup> (1), 1,5 моль/дм<sup>3</sup> (2), 2,0 моль/дм<sup>3</sup> (3).

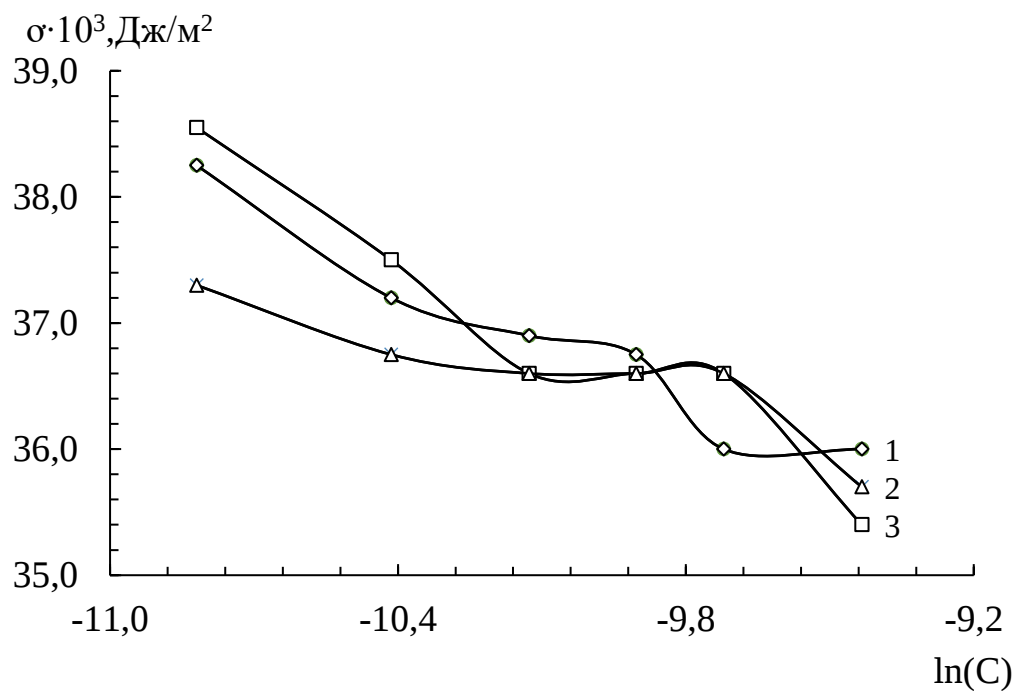


Рис. 6. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації Твіну-80 за присутності пропанолу-2 з концентрацією 2,0 моль/дм<sup>3</sup> (1), 1,5 моль/дм<sup>3</sup> (2), 1,0 моль/дм<sup>3</sup> (3).

### 2.3.2. Міцелоутворення Етонію та Твіну-80 у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2

Величини ККМ досліджуваних ПАР в відсутності та присутності отримали тензіометричним методом.

Аналіз ізотерм поверхневого натягу водних розчинів Етонію за відсутності та в присутності спирту показав, що вид кривих  $\sigma = f(\ln C)$  характерний для систем, які утворюють в розчинах агрегати.

Існує дві області залежності поверхневого натягу від концентрації Етонію та Твіну-80 – при низьких і при високих концентраціях. Точка зміни нахилу залежності  $\sigma = f(\ln C)$  відповідає ККМ. Значення ККМ Етонію в індивідуальних водних розчинах і в водно-пропанольних розчинах наведені у таблиці 1.

**Таблиця 1**

#### **Значення ККМ Етонію в присутності пропанолу-1 і пропанолу-2**

| С спирту,<br>моль/дм <sup>3</sup> | Етоній                                        |                                               |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                   | Пропанол-1                                    | Пропанол-2                                    |
|                                   | ККМ·10 <sup>3</sup> ,<br>моль/дм <sup>3</sup> | ККМ·10 <sup>3</sup> ,<br>моль/дм <sup>3</sup> |
| 0                                 | 2,5                                           | 2,5                                           |
| 0,1                               | 2                                             | 1,5                                           |
| 0,2                               | 1,75                                          | 1,25                                          |
| 0,4                               | 1,5                                           | 1                                             |
| 0,6                               | 1,5                                           | 0,75                                          |

Значення ККМ для Етонію у воді становить  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Значення ККМ індивідуального Етонію дещо занижено у порівнянні із даними літератури: ККМ (Етонію) =  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> [37], що може бути обумовлено впливом домішок у використаному препараті, так досліджуваний препарат не підлягав додатковій очистці.

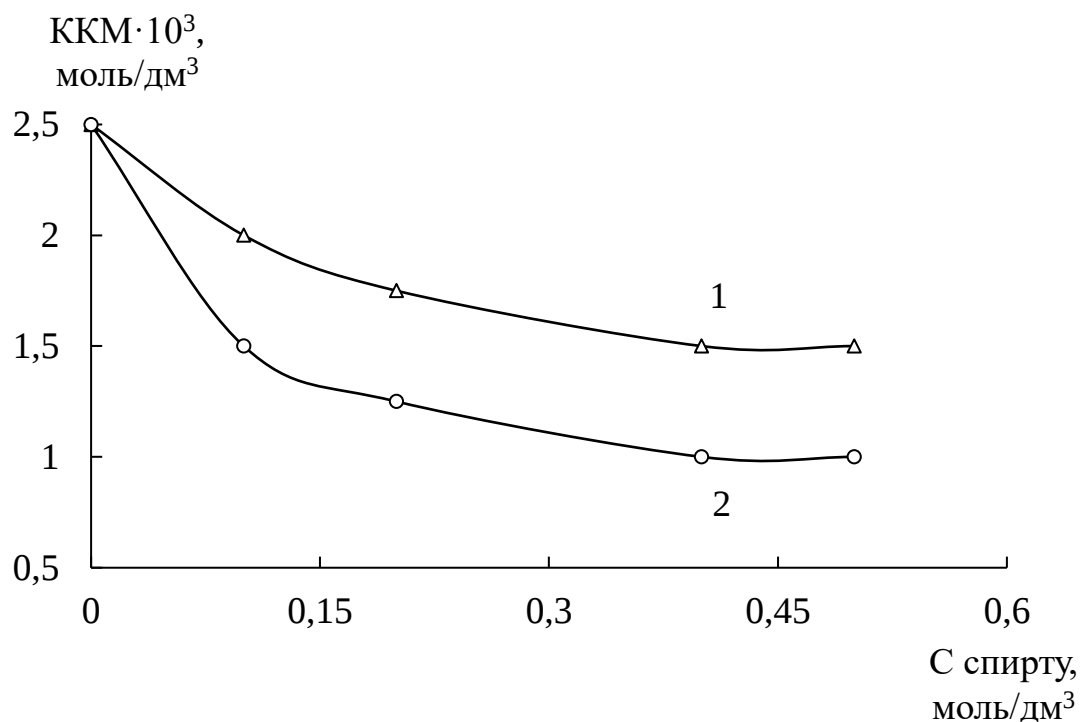


Рис.7. Залежність ККМ водно-спиртового розчину Етонію від концентрації пропанолу-1 (1) та пропанолу-2 (2).

Додавання спиртів до водних розчинів Етонію впливає на процес міцелоутворення (Табл. 1, рис. 7). Так, утворення міцел Етонію в присутності пропанолу-1 або пропанолу-2 починається за дещо менших концентрацій ПАР, а значення ККМ зменшуються зі збільшенням концентрації спирту від 0,1 до 0,6 моль/дм³.

Низькомолекулярні спирти пропанол-1 і пропанол-2 впливають на процес міцелоутворення в досліджуваних системах Етоній – спирт – вода, мабуть, завдяки проникненню їх молекул з поверхні всередину орієнтованої структури міцел, утворюючи змішані агрегати (на основі Етонію та спирту) (рис. 10). Вплив спиртів на ККМ іоногенних ПАР пов'язаний із зменшенням густини заряду на поверхні міцел та зростанням ентропії змішування внаслідок проникнення молекул спирту у міцели [41, 42, 43].

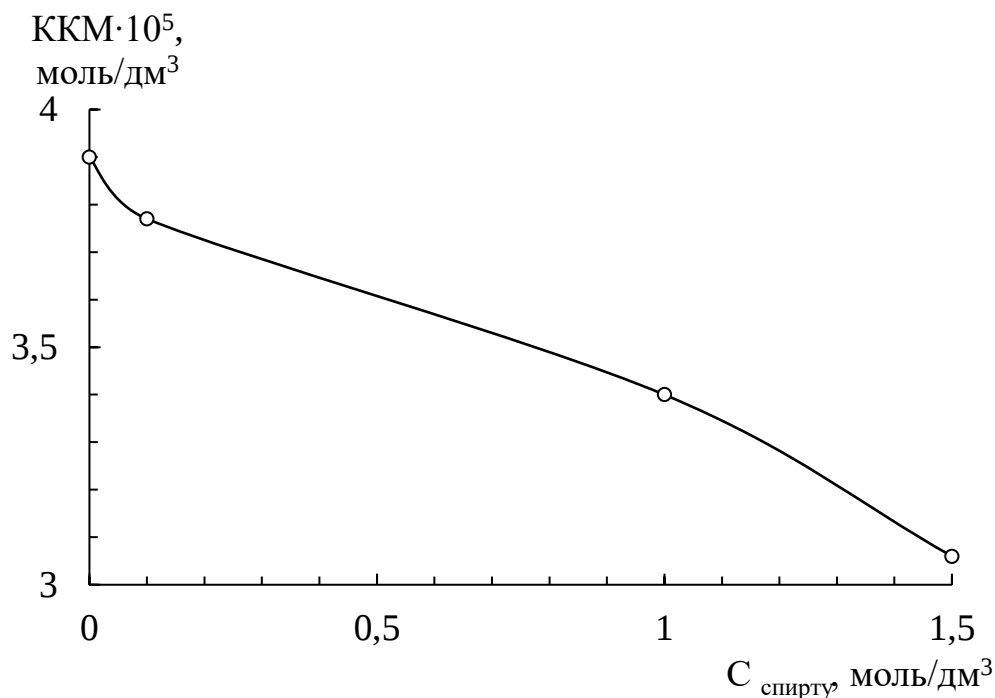


Рис. 8. Залежність ККМ водно-спиртового розчину Твіну-80 від концентрації пропанолу-1.

Результати дослідження показали, що вплив спиртів пропанолу-1 (рис. 8.) та пропанолу-2 (рис. 9.) на ККМ Твіну-80 проявляється протилежним чином. При додаванні пропанолу-1 в розчин спостерігається зменшення ККМ від  $3,9 \cdot 10^{-5}$  моль/дм³ до  $3,06 \cdot 10^{-5}$  моль/дм³, що вказує на його здатність знижувати енергію утворення міцел і сприяти більш ранньому їх утворенню. А додавання пропанолу-2, навпаки призводить до збільшення ККМ від  $3,9 \cdot 10^{-5}$  моль/дм³ до  $6,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм³, що може бути пов'язано з його здатністю стабілізувати молекули ПАР і перешкоджати їх агрегації, знижуючи схильність до міцелоутворення [8].

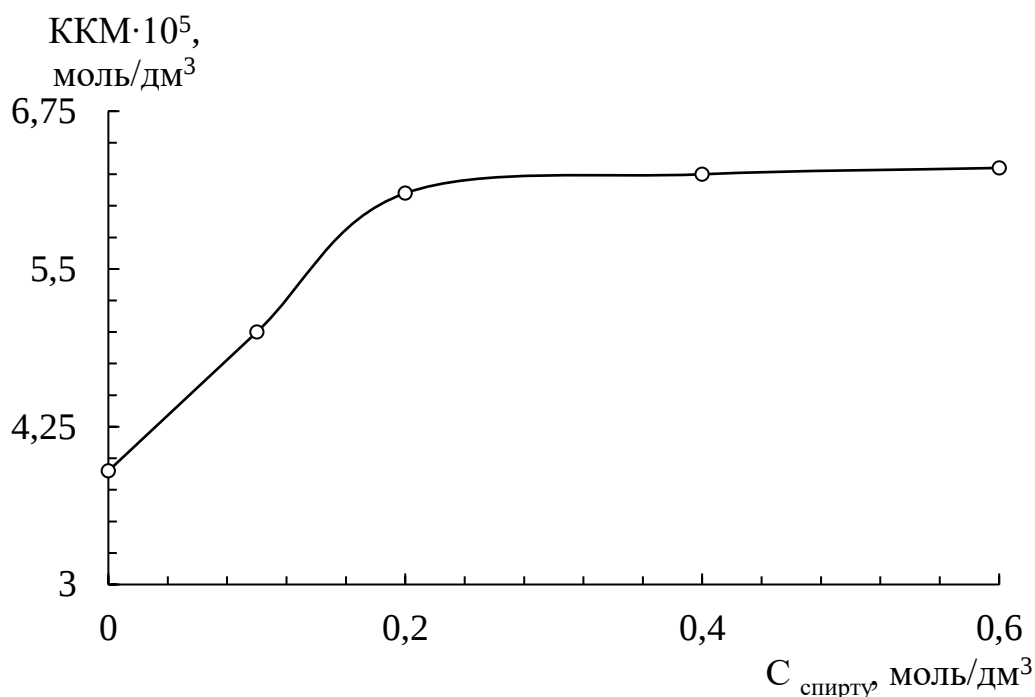


Рис. 9. Залежність ККМ водно-спиртового розчину Твін-80 від концентрації пропанолу-2.

Вплив додавання спирту до розчину ПАР на утворення міцел можна кількісно оцінити за допомогою стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення ( $\Delta G_{mic}^0$ ), яку можна розрахувати за допомогою рівняння, отриманого в результаті застосування моделі псевдофазового поділу в мономерно-міцелярній рівновазі для одно-одновалентних ПАР [44]:

$$\Delta G_{mic}^0 = 2RTN_{KKM} \quad (5)$$

і для неіоногенних ПАР

$$\Delta G_{mic}^0 = RTN_{KKM} \quad (6)$$

(де  $T$  – температура, К;  $R$  – газова стала;  $\alpha = (1 - \beta)$  – ступінь зв'язування протиіонів;  $N_{KKM}$  – ККМ, виражена мольною часткою ( $KKM/\gamma$ , де  $\gamma = 55,5$  – число молей розчинника в 1 кг його маси)).

Значення енергії Гіббса міцелоутворення  $\Delta G_{mic}^0$  для змішаних агрегатів ПАР – спирт, визначені за вищевказаним рівнянням, представлені в табл. 2,3. Вони є негативними і злегка зменшуються (в абсолютному значенні) зі збільшенням концентрації спиртів у системі Етоній – спирт – вода. Це можна пояснити зменшенням кількості агрегатів ПАР зі збільшенням концентрації

спирту, що впливає на щільність заряду міцел, вивільненням протиіонів з поверхні міцел та збільшенням електростатичного опору між полярними групами Етонію. Пропанол-1 і пропанол-2 мають незначний вплив на значення  $\Delta G_{mic}^0$  Етонію і практично не залежить від положення ОН-групи.

Енергія Гіббса міцелоутворення  $\Delta G_{mic}^0$  для змішаних агрегатів Твін-80 – спирт залежить від природи і концентрації спирту. Для змішаних агрегатів Твін-80 – пропанол-1  $\Delta G_{mic}^0$  збільшується, а для Твін-80 – пропанол-2  $\Delta G_{mic}^0$  зменшується в абсолютному значенні.

Таблиця 2

**Основні параметри адсорбції Етонію на межі поділу фаз розчин – повітря і міцелоутворення у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2**

| Етоній                               |                                                    |                                             |                                   |                                   |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| С спирту,<br>моль/дм <sup>3</sup>    | $\Gamma_{max} \cdot 10^6$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $S_{min} \cdot 10^{19}$ ,<br>м <sup>2</sup> | $-\Delta G_{adc}^0$ ,<br>кДж/моль | $-\Delta G_{mic}^0$ ,<br>кДж/моль |
| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)-1 |                                                    |                                             |                                   |                                   |
| 0                                    | 1,85                                               | 8,97                                        | 21,81                             | 49,59                             |
| 0,1                                  | 3,28                                               | 5,06                                        | 12,23                             | 50,70                             |
| 0,2                                  | 3,34                                               | 4,96                                        | 12,10                             | 51,36                             |
| 0,4                                  | 3,40                                               | 4,86                                        | 12,21                             | 52,12                             |
| 0,6                                  | 4,02                                               | 4,15                                        | 10,49                             | 52,12                             |
| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)-2 |                                                    |                                             |                                   |                                   |
| 0                                    | 1,85                                               | 8,97                                        | 21,81                             | 49,59                             |
| 0,1                                  | 4,38                                               | 7,82                                        | 9,81                              | 52,12                             |
| 0,2                                  | 4,39                                               | 6,67                                        | 9,70                              | 53,02                             |
| 0,4                                  | 4,41                                               | 3,78                                        | 10,36                             | 54,13                             |
| 0,6                                  | 4,44                                               | 3,74                                        | 9,12                              | 55,56                             |

Таблиця 3

**Основні параметри адсорбції Твіну-80 на межі поділу фаз розчин – повітря і міцелоутворення у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2**

| Твін-80                              |                                                    |                                             |                                   |                                   |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| С спирту,<br>моль/дм <sup>3</sup>    | $\Gamma_{max} \cdot 10^6$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $S_{min} \cdot 10^{19}$ ,<br>м <sup>2</sup> | $-\Delta G_{adc}^0$ ,<br>кДж/моль | $-\Delta G_{mic}^0$ ,<br>кДж/моль |
| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)-1 |                                                    |                                             |                                   |                                   |
| 0                                    | 5,33                                               | 3,12                                        | 6,62                              | 25,15                             |
| 0,1                                  | 5,02                                               | 3,31                                        | 5,68                              | 25,24                             |
| 1                                    | 2,18                                               | 7,62                                        | 16,19                             | 25,49                             |
| 1,5                                  | 1,61                                               | 10,3                                        | 21,92                             | 25,75                             |
| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)-2 |                                                    |                                             |                                   |                                   |
| 0                                    | 5,33                                               | 3,12                                        | 6,62                              | 25,15                             |
| 0,1                                  | 3,36                                               | 4,94                                        | 9,22                              | 24,54                             |
| 0,2                                  | 3,21                                               | 5,17                                        | 10,16                             | 24,04                             |
| 0,4                                  | 2,62                                               | 6,34                                        | 12,37                             | 23,98                             |
| 0,6                                  | 1,84                                               | 9,02                                        | 16,30                             | 23,96                             |

**2.3.3. Кількісний аналіз адсорбції Етонію та Твіну-80 на межі поділу фаз розчин-повітря у відсутності та присутності пропанолу-1 і пропанолу-2**

На підставі аналізу експериментальних даних щодо визначення рівноважного значення поверхневого натягу були визначені оптимальні адсорбційні параметри ПАР (гранична адсорбція, площа, що припадає на молекулу ПАР в поверхневому шарі, стандартна вільна енергія Гіббса адсорбції у змішаних розчинах на межі поділу фаз розчин – повітря (табл. 2,3).

Через дифільну будову молекул ПАР вони адсорбуються на межі поділу фаз розчин – повітря, орієнтуючись певним чином. Гідрофільна частина молекули взаємодіє з полярними молекулами води, а гідрофобна неполярна частина виштовхується в неполярну фазу (повітря) (рис. 10). При досягненні певної концентрації ПАР у розчині утворюється щільно упакований адсорбційний шар – один ряд адсорбованих молекул на поверхні розчину.

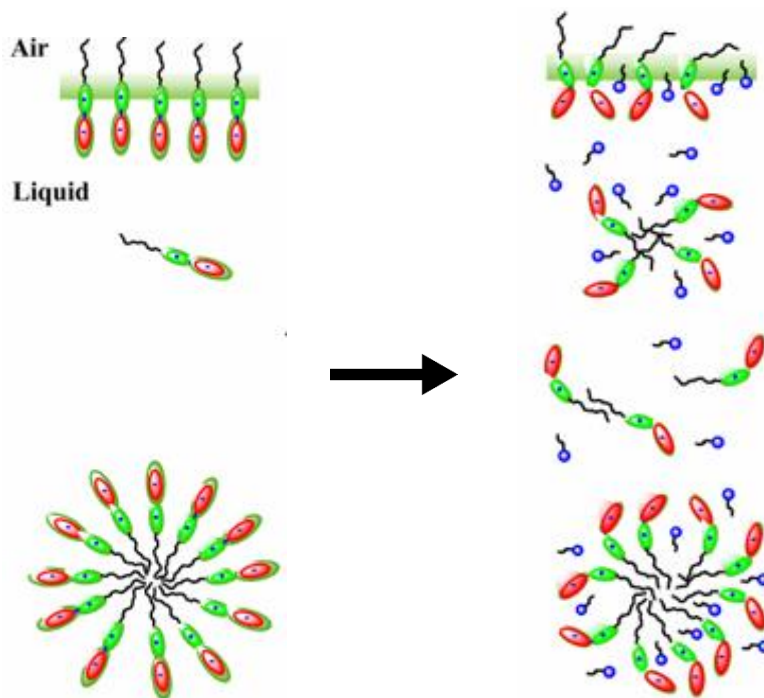


Рис. 10. Схема будови змішаних агрегатів в об'ємі системи Етоній – спирт і змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря у відсутності (а) та присутності пропанолу-1 (б)

Для обчислення значень граничної адсорбції ( $\Gamma_{\max}$ ) КПАР та НПАР було застосовано лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{c_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}\beta_L} + \frac{c_p}{\Gamma_{\max}} \quad (7)$$

де  $\beta_L$  – константа, яка пов'язана з константою адсорбційної рівноваги  $K_L$  виразом [45]:  $K_L = \gamma\beta_L \frac{S_p}{S_a}$  (де  $\gamma$  – число молей розчинника в 1 кг його маси;  $S_p$  і  $S_a$  – площі, які займають на поверхні відповідно молекули речовини, адсорбованої з розчину і молекули води)

Значення граничної адсорбції ( $\Gamma_{\max}$ ), утворених змішаних агрегатів Етоній – спирт зростають в 1,02 - 2,37 рази порівняно з відповідною величиною індивідуального Етонію (табл. 2). Це відбувається через те, що коротколанцюгові спирти зменшують поверхневий натяг розчину, створюють більш сприятливі умови для адсорбції ПАР на межі поділу фаз. У значному діапазоні концентрацій спиртів утворюються поверхнево-активні гідрофобізовані змішані асоціати, які здатні до більш інтенсивної адсорбції на

межі поділу фаз розчин-повітря порівняно з індивідуальною речовиною (Етонієм).

В той час як значення максимальної адсорбції Гіббса Твіну-80 поступово зменшується при підвищенні концентрації пропанолу-1 та пропанолу-2 (табл. 3). Так, адсорбція водного розчину Твіну становить  $5,33 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup> та максимально зменшується до  $1,61 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup> при додаванні пропанолу-1 ( $C_{\text{спирту}} = 1,5$  моль/дм<sup>3</sup>) та  $1,84 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup> - пропанолу-2 ( $C_{\text{спирту}} = 0,6$  моль/дм<sup>3</sup>).

Мінімальна площа, яку займає молекула ПАР:

$$S_{\min} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A} \quad (8)$$

де  $N_A$  – число Авогадро;

зменшується з підвищенням концентрації спирту і залежить від положення ОН групи в його молекулі (табл. 2). Найменше значення  $S_{\min}$  у випадку суміші Етоній – пропанол-2. Можна припустити, що змішані асоціати Етоній - спирт орієнтуються в поверхневому шарі під різними кутами нахилу вуглеводневих радикалів до межі поділу фаз розчин – повітря, що і спричиняє різницю в площі, яка припадає на асоціат ПАР в насиченому адсорбційному шарі.

У ситуації розчину Твіну-80 – спирт спостерігається збільшення площі, що припадає на 1 молекулу ПАР, що свідчить про можливу зміну конфігурації Твіну-80 за присутності пропанолу-1 та пропанолу-2. Такі зміни призводять до того, що молекули неіногенної ПАР займають більшу площу на поверхні, що обмежує їх адсорбцію.  $S_{\min}$  збільшується в 1,1-2,3 рази. (табл. 3)

Наглядною величиною адсорбції ПАР на межі поділу фаз є енергетична характеристика процесу – вільна енергія адсорбції Гіббса ( $\Delta G_{\text{adc}}^0$ ), яка була розрахована відповідно рівняння:

$$\Delta G_{\text{adc}}^0 = \Delta G_{\text{mic}}^0 - \frac{\pi}{\Gamma_{\max}} \quad (9)$$

(де  $\pi = \Delta\sigma$  – поверхневий тиск адсорбційного шару ПАР;  $a$  – активність молекул ПАР при фіксованому значенні  $\pi$ ), в якому активність молекул ПАР зафіксована при визначеному значенні двомірного тиску.

Хорошим наближенням для оцінки  $\Delta G_{adc}^0$  є рівняння:

$$\Delta G_{adc}^0 = \Delta G_{mic}^0 - \frac{\pi}{\Gamma_{max}} \quad (10)$$

де  $\pi = \sigma_0 - \sigma_{KKM}$

Порівняння отриманих показників стандартної вільної енергії адсорбції Гіббса ( $\Delta G_{adc}^0$ ) Етонію та Твіну-80 з розчинів у присутності спиртів та їх адсорбції з індивідуальних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря показало, що адсорбція сумішей є термодинамічно більш вигідним процесом, якщо порівнювати з процесом їх адсорбції з індивідуальних водних розчинів. Величини стандартної вільної енергії адсорбції Гіббса сумішей Етоній – спирт та Твін-80 - спирт майже не залежать від природи спирту та його концентрації. Це може бути зумовлено геометричними ускладненнями, пов'язаними з просторовими відштовхуваннями утворених асоціатів.

Стандартна вільна енергія міцелоутворення у випадку двох систем (Етоній – спирт та Твін - спирт) має більші значення порівняно з вільною енергією адсорбції, це говорить про те, що при низькій концентрації ПАР процес адсорбції є більш термодинамічно вигідним. Міцелоутворення ж почнеться тільки при достатньо високій концентрації ПАР в розчині, коли молекули ПАР зможуть ефективно агрегувати в міцели, не дивлячись на більшу термодинамічну затратність всього процесу.

## ВИСНОВКИ

1. Отримані результати свідчать про вплив пропанолу-1 і пропанолу-2 на критичну концентрацію утворення міцели Етонію і Твіну-80, структуру адсорбційних змішаних шарів, що утворюються в розбавлених водних розчинах, і дозволяють прогнозувати і контролювати поверхневу активність і взаємодію в системах ПАР – спирт з певним співвідношенням, що є важливим для ряду технологічних процесів.
2. Визначені основні характеристики міцелоутворення та адсорбції Етонію та Твіну-80 на межі поділу фаз розчин – повітря в присутності низькомолекулярних спиртів. Показано, що в змішаних розчинах Етоній – спирт (пропанол-1 та пропанол-2) спостерігається синергетичний ефект по відношенню до поверхневого натягу, а в розчинах Твіну-80 – спирт –антагонізм.
3. Додавання низькомолекулярних спиртів по різному впливає на міцелоутворення Етонію та Твіну-80. Невеликі концентрації спиртів сприяють міцелоутворенню Етонію та Твіну-80. Критична концентрація міцелоутворення Етонію при невеликих концентраціях пропанолу-1 та пропанолу-2 зменшується, Твіну-80 при додаванні пропанолу-1 також зменшується, тобто спирт відіграє роль со-ПАР. При додаванні в розчин Твіну-80 пропанолу-2 спостерігається збільшення критичної концентрації міцелоутворення, тобто в данному випадку спирт є со-розчинником.
4. Розраховані адсорбційні параметри процесу адсорбції Етонію та Твіну-80 свідчать про гідрофобизацію поверхні поділу фаз розчин ПАР-повітря.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kamneva N. N., Kharchenko A. Yu., Bykova O. S., Sundenko A. V., MchedlovPetrosyan N. O. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes. *Journal Molecular Liquids*. 2014. Vol. 199. P. 376-384.
2. Mihalj Poša Ana Pilipović. Effects of additives (methanol and NaCl) from aqueous surfactant solutions on the micellisation of sodium deoxycholate and sodium cholate binary mixture in the temperature interval  $T = (278.15\text{--}318.15)$  K: The molar excess Gibbs energy and the molar Gibbs energy of the micelle formation. *Journal Chemical Thermodynamics*. 2020. Vol. 150.
3. MacDonald St., MacLennan Sh., Gerrard Marangoni D. Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects. *Journal Molecular Liquids*. 2020. Vol. 302.
4. Zdziennicka A., Janczuk B. Modification of adsorption, aggregation and wetting properties of surfactants by short chain alcohols. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 284.
5. Kovtun G.I., Khilko S.L., Rybachenko V.I. XII Polish – Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. Kielce Ameliowka (Poland). 2010. P.71.
6. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. J.: John Wiley & Sons. Inc. 2004. P.444.
7. Tåg C., Toiviainen M., Juuti M. The Effect of Isopropyl Alcohol and Non-Ionic Surfactant Mixtures on the Wetting of Porous Coated Paper. *Transport in Porous Media*. 2012. Vol. 94. № 1. P. 225-242.
8. Nazemi T., Sadeghi, R. Effect of polar organic solvents on the surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solutions and comparison with the traditional cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide. *Colloids*

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 462. P. 271–279.
9. Shah S. K., Chatterjee S. K., Bhattarai A. Micellization of cationic surfactants in alcohol — water mixed solvent media. *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 222. P. 906–914.
  10. Li D. M., Huang J., Ren Z. H., Lu Y. J., He Y. J., Liu S. W., Huang J. J. Interfacial properties and micellization of octadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution containing short chain alcohol and effect of chain length of alcohol. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2019. P. 1–7.
  11. Aslanzadeh, S., & Yousefi, A. The Effect of Ethanol on Nanostructures of Mixed Cationic and Anionic Surfactants. *Journal Surface Deterg*. 2013. Vol. 17. P. 709–716.
  12. Ren, Z. H., Huang, J., Zheng, Y. C., Lai, L., & Hu, L. L. Effect of isopropanol on the micellization of binary mixture containing amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solution: Mixing with octylphenol polyoxyethylene ether (7). *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 236. P. 101–106.
  13. Asadov, Z. H., Ahmadova, G. A., Rahimov, R. A., Abilova, A. Z., Nazarov, I. G., & Zubkov, F. I. Surface Activity, Adsorption, and Micellization Parameters of Ammonium Surfactants Containing a Hydroxyethyl and Hydroxyisopropyl Head Group. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2017. Vol. 62(10). P. 3297–3305.
  14. Huang, J., & Ren, Z. H. Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solutions containing different alcohols and its interfacial adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2020.
  15. Shah, S. K., Chatterjee, S. K., & Bhattarai, A. Micellization of cationic surfactants in alcohol — water mixed solvent media. *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 222. P. 906–914.
  16. Bielawska, M., Jańczuk, B., & Zdziennicka, A. Volumetric properties of sodium dodecylsulfate and Triton X-100 mixture with short-chain alcohol in aqueous

- solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 480. P. 270–278.
17. Mańko, D., Zdziennicka, A., Szymczyk, K., & Jańczuk, B. Influence of the propanol on the behaviour of binary mixture of nonionic surfactants at the water–air interface. *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 199. P. 196–201.
  18. Эмелло Г. Г., Шичкова Т.А., Дашук Д. Н., Шендикова Е. Л. Коллоидно-химические свойства водных растворов неионогенных поверхностно-активных веществ группы Tween. *Журн. Успехи в химии и химической технологии*. 2008. Т. 22, № 3 (83). С. 26-29
  19. Хилько С. В. Адсорбционные характеристики цетилтриметиламмоний бромида на границе раздела жидкость – газ. *Журн. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія"*. 2013. № 1 (20). С. 116-119.
  20. Павлов А. Н. Поверхностные свойства гомологического ряда катионных поверхностно-активных веществ. *Инновационная стратегия развития фундаментальных и прикладных научных исследований: Опыт прошлого - взгляд в будущее: сборник научных статей Международной научно-практической конференции*. 2016. С. 144.
  21. Yang X., Zhao J. Surface activity of the gemini surfactant sodium carboxylate in aqueous solution and the effect of pH. *Jingxi huagong*. 2005. Vol. 22. № 6. P. 436-439.
  22. Егорова И. Ю. Особенности процесса формирования адсорбционного слоя бромидов алкилпиридиния на границе раздела водный раствор-воздух: автореф. дис. ... канд. хим. наук: спец. 02.00.04. Т., 2000. 20 с.
  23. Ляпунов Н. А., Пуртов А. В., Дунай Е. В. Поверхностно-активные, коллоидно-химические и антибактериальные свойства некоторых катионных антисептиков. *Журн. Фармация*. 2013. № 4. С. 44-47.
  24. Li D. M., Huang J., Ren Z. H., Lu Y. J., He Y. J., Liu S. W., Huang J. J. Interfacial properties and micellization of octadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution containing short chain alcohol and effect of chain

- length of alcohol. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2019. P. 1–7.
25. Huang, J., & Ren, Z. H. Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solutions containing different alcohols and its interfacial adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2020.
  26. Vollhardt D., Fainerman V. B., Emirich G. J. Dynamic and Equilibrium Surface Pressure of Adsorbed Dodecanol Monolayers at the Air/Water Interface. *Journal of Physical Chemistry*. 2000. Vol. 104. № 35. P. 8536-8543.
  27. Burlatsky S. F., Atrazhev V. V., Dmitriev D. V. Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 393. P. 151-160.
  28. Moorkanikkara S., Blankschtein N. D. New methodology to determine equilibrium surfactant adsorption properties from experimental dynamic surface tension data. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*. 2009. Vol. 25. № 11. P. 6191-6202.
  29. Warszyński P., Jachimska B. Conformations of hydrophobic chains at liquid/gas interface and their implications on surfactant adsorption. *Journ. Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2002. Vol. 36. P. 39-49.
  30. Sresht V., Blankschtein D., Lewandowski E. P., Jusufi A. Combined molecular dynamics simulation – molecular - thermodynamic theory framework for predicting surface tensions. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*. 2017. Vol. 33. № 33. P. 8319-8329.
  31. Miller R. V. B. Fainerman, M. E. Leser, M. Michel Surface tension of mixed non-ionic surfactant/protein solutions: Comparison of a simple theoretical model with experiments. *Colloids Surfaces A*. 2004. Vol. 233. P. 39-42.
  32. Fainerman V. B., Miller R. Adsorption isotherms at liquid interfaces. *In: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2nd Edition*. 2009. Vol. 1. P. 1-15.
  33. Стрельцова Е. А., Мазурик А.А., Попова И.В. Влияние добавок низших спиртов на адсорбцию смесей Твинов и додецилсульфата натрия на

границе жидкість – газ. *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*. 2015. Т. 56. № 4. С. 238-245.

34. Zdziennicka A., Jańczuk B. Behavior of anionic surfactants and short chain alcohols mixtures in the monolayer at the water-air interface. *Journal of surfactants and detergents*. 2011. Vol. 14. № 2. P. 257-267.
35. Bielawska M., Zdziennicka A. Influence of short chain alcohols on adsorption of sodium dodecylsulfate and triton x-100 mixture at solution-air interface. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2015. Vol. 464. P. 57-64.
36. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применения: [учеб. сел. для вузов] / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; за ред. А. А. Абрамзон. Л.: Химия, 1988. 200 с.
37. Мчедлов-Петросян Н. О., Лебедь А. В., Лебедь В. И. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Харьков: ХНУ им. В. Н. Кармазина, 2009. 72 с.
38. Вікіпедія. Пропіловий спирт.  
URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Пропіловий\\_спирт](https://uk.wikipedia.org/wiki/Пропіловий_спирт)
39. Вікіпедія. Ізопропіловий спирт.  
URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Ізопропіловий\\_спирт](https://uk.wikipedia.org/wiki/Ізопропіловий_спирт)
40. Фролов Ю. Р., А. З. Гродский А. З. Лабораторные работы и задания по коллоидной химии: науч. сел. М.: Химия, 1986. 216 с.
41. MacDonald St., MacLennan Sh., Gerrard Marangoni D. Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 302.
42. Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А. Термодинамика мицеллообразования анионных ПАВ с двухзарядным анионом. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т. 6. № 2. 563-570 с.
43. Стрельцова О.О., Волювач О.В., Тимчук А.Ф. Поверхневі властивості та міцелоутворення алкілсульфатів натрію в присутності

- низькомолекулярних спиртів. *Вісник ОНУ. Серія «Хімія»*. 2024. Т. 29. № 4 (87). С. 25-34.
44. Negarajan J.R., Ruckenstein E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*. 1991. Vol. 7. № 12. P. 2934–2969.
45. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л., Химия, 1990. 256 с.

**ДОДАТКИ***Додаток А*

## Список публікацій

1. Стрельцова О. О., Кравченко О. О. Аналіз адсорбції хлориду дециламонію і децилсульфату натрію парафіном : тези доп. 80-ї звітної студентської наукової конференції ОНУ імені І. І. Мечникова, секція «Хімія», м. Одеса, 23-25 квітня, 2024. С. 22.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

**ЗБІРНИК ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ**

**80-ї звітної студентської наукової конференції  
ОНУ імені І. І. Мечникова, секція «Хімія»**

23–25 квітня 2024 р., Одеса

ОДЕСА  
ОНУ  
2024

УДК 54+615,1  
3-41

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації  
ОНУ імені І. І. Мечникова.  
Протокол № 7 від 22.05.2024 р.*

- 3-41** **Збірник** тез доповідей 80-ї звітної студентської наукової конференції ОНУ імені І. І. Мечникова, секція «Хімія» [Електронний ресурс], 23–25 квітня 2024 р., Одеса. / під ред. к. х. н., доц. В. В. Менчука, к. х. н., доц. А. Ф. Тимчук. – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. – 38 с. – 1,4 МБ.

*У збірнику тез доповідей 80-ї звітної студентської наукової конференції ОНУ імені І. І. Мечникова, секція «Хімія» наведено матеріали наукових досліджень, що проводять студенти під керівництвом науковців факультету хімії та фармації в межах науково-дослідних робіт кафедр аналітичної та токсикологічної хімії, неорганічної хімії та хімічної освіти, фізичної та колоїдної хімії, органічної та фармацевтичної хімії, фармакології та технології ліків.*

УДК 54+615,1

## АНАЛІЗ АДСОРБЦІЇ ХЛОРИДУ ДЕЦИЛАМОНІЮ І ДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ПАРАФІНОМ

О. О. Кравченко (ОПП Хімія, 1 курс магістратури)  
ОНУ імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації  
*o.kravchenko@stud.onu.edu.ua*

Цікавість до вивчення адсорбції іоногенних та неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) значно зросла в останні десятиліття, що зв'язано з їхнім широким використанням у фармацевтичній, косметичній, лакофарбовій, харчовій галузях промисловості, а також в медицині. Основна частина робіт у цьому напрямку присвячена вивченню адсорбції ПАР на гідрофільних адсорбентах. Адсорбція ПАР на гідрофобних адсорбентах недостатньо вивчена. Одним з основних етапів досліджування закономірностей адсорбції ПАР є вивчення рівноваги сорбції з використанням сучасних сорбційних моделей, що описують ізотерми адсорбції та дають змогу обчислити основні параметри процесу.

В представлений роботі досліджувана адсорбція іоногенних ПАР різного типу (хлорид дециламонію (ХДА), децилсульфат натрію (ДСН)) парафіном і проведено моделювання за допомогою найбільш розповсюджених рівнянь ізотерм адсорбції. В даній роботі проведено аналіз ізотерм адсорбції ХДА і ДСН за допомогою рівнянь

Генрі:  $A = K_F \cdot C_p$

Ленгмюра:

$$C_p / A = (1 / (A_\infty \cdot \beta_L)) + C_p / A_\infty$$

Фрейндліха:  $\ln A = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_p$

Дубініна-Радушкевича:

$$\ln A = \ln A_\infty - \frac{R^2 T^2}{E^2} [\ln(1 + 1/C_p)]^2$$

Критерієм вірності рівняння є метод випрямлення кривих, проведених у відповідних координатах за даними експерименту,  $R^2 = 0,9875-0,9988$ .

Проведений аналіз показав, що всі використані рівняння дозволяють описати ізотерми адсорбції в певних інтервалах концентрацій. Рівняння Ленгмюра описує більшу ділянку ізотерм адсорбції, ніж рівняння Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича. Адсорбція ДСН, ХДА на низькоенергетичній твердій поверхні парафіну обумовлена дією дисперсійних сил, про що свідчать значення параметрів рівняння Фрейндліха (для ДСН і ХДА  $n > 1$  і Дубініна-Радушкевича  $E = 6 - 7$ ). Все це дозволяє передбачати фізичний механізм адсорбції. По мірі заповнення адсорбційного шару істотну роль починають відігравати гідрофобні взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул ПАР, що призводять до утворення геміміцел ПАР на твердій поверхні (рівняння Ленгмюра  $A_\infty = (3,5-15,4) \cdot 10^{-6}$  моль/г.).

Науковий керівник д. х. н., проф. Стрельцова О. О.

2. Кравченко О., Волювач О., Стрельцова О. Про інноваційно-екологічне вдосконалення освітньої складової здобувачів-фармацевтів України в контексті міжнародного співробітництва. Матеріали міжнар. науково-практичний конф. Здобувачів вищої освіти і молодих учених «Євроінтеграційні орієнтири інноваційного наукового пошуку молоді України», присвяченій 100-річчю Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького, 23–24 червня, 2023 р. С. 72-75 [206]



Міністерство освіти і науки України  
 Мелітопольський державний педагогічний університет  
 імені Богдана Хмельницького  
 Офіс підтримки вченого  
 Рада молодих учених при Міністерстві освіти і науки України  
 Лодзинський Університет (м. Лодзь, Польща)  
 Шуменський університет «Єпископ Костянтин Преславський» (Болгарія)  
 Eötvös Loránd Університет (Угорщина)  
 Бельцький державний університет імені Алеку Руссо (Молдова);



*23–24 червня 2023 р.*  
 МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ  
 ЗДОБУВАЧІВ ВИЩОЇ ОСВІТИ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ  
**«ЄВРОІНТЕГРАЦІЙНІ ОРІЄНТИРИ ІННОВАЦІЙНОГО НАУКОВОГО  
 ПОШУКУ МОЛОДІ УКРАЇНИ»,**  
 присвяченій 100-річчю Мелітопольського державного педагогічного  
 університету імені Богдана Хмельницького

*23-24 June 2023*  
 INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE  
 FOR STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS  
**“EUROPEAN INTEGRATION GUIDELINES OF INNOVATIVE RESEARCH OF THE  
 YOUTH OF UKRAINE”,**  
 dedicated to the 100th anniversary of Bogdan Khmelnytsky Melitopol State  
 Pedagogical University

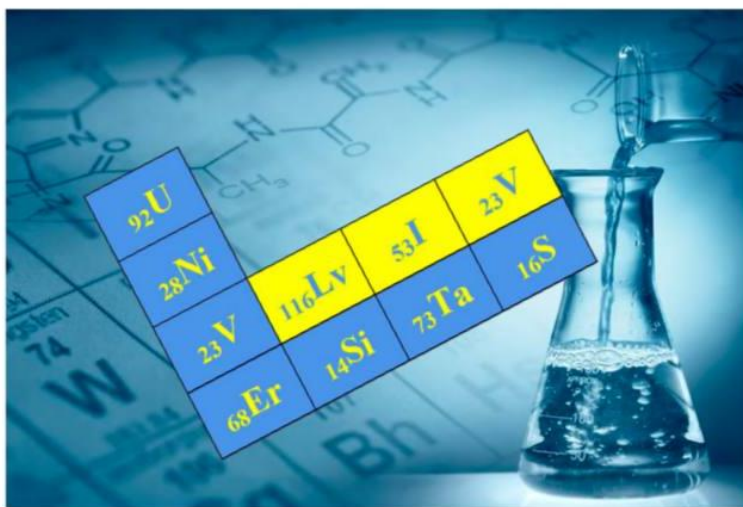
Запоріжжя – Мелітополь, 2023

З. Стрельцова О., Бондар О., Волювач О., Кравченко О. Вплив полівінілового спирту на поверхневе концентрування деяких ПАР із водних розчинів. Збірник наукових праць: XIX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, Львів, 29–31 травня 2023 року. Львів: Видавництво від А до Я, 2023. С. 198, Ф2.



## XIX НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ “ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2023”

присвячена 150-річчю  
Наукового товариства імені Шевченка



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА  
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ІМЕНІ ШЕВЧЕНКА  
ХІМІЧНА КОМІСІЯ  
ЛЬВІВСЬКЕ КОНФЕРЕНЦ-БЮРО



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ  
XIX НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ  
**“ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ – 2023”**

присвячена 150-річчю  
Наукового товариства імені Шевченка

29–31 травня 2023 року

ЛЬВІВ – 2023

# ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ НА ПОВЕРХНЕВЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ДЕЯКИХ ПАР ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Олена Стрельцова, Олена Бондар, Ольга Волювач, Олена Коваленко

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна  
e-mail: bondar@stud.onu.edu.ua

Внаслідок зростаючої тенденції використання змішаних систем ПАР/ПАР і ПАР/високомолекулярна сполука (ВМС) в багатьох виробничих процесах (для забезпечення стабільності, реологічних та інших специфічних експлуатаційних властивостей композиційних продуктів) виникають певні труднощі в процесі очистки води від ПАР та значно погіршується стан водних об'єктів. На сьогоднішній час відкритим залишається питання о впливі кількості ВМС на поверхневі властивості водних розчинів ПАР, що є необхідним для прогнозування їх ефективного вилучення із розбавлених водних розчинів методами, лімітуючою стадією яких є адсорбція. В роботі використаний колоїдно-хімічний підхід до опису процесу поверхневого концентрування Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА, із бінарних водних розчинів, на підставі якого, зроблено висновок, що поліпшення поверхневих властивостей досліджуваних сумішей ПАР та утворення змішаних агрегатів і змішаних адсорбційних шарів сприяє підвищенню ефективності процесу флотації.

Встановлено кореляцію між ступенем вилучення Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА, поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів, параметром міжмолекулярної взаємодії та складом бінарного розчину при всіх їх мольних співвідношеннях в розчині. На підставі тензіометричних досліджень було проведено кількісний аналіз складу адсорбційних шарів для систем Твіні – ДДСН і Твіні – ХДДА за підходом Рубена-Розена за рівняннями [1]. Для всіх сумішей ПАР при будь-якому співвідношенні компонентів утворюються змішані адсорбційні шари, більша частина яких збагачена більш поверхнево-активними Tw-60 і Tw-80. Тільки для суміші ДДСН – Tw-60 при невеликому вмісті Tw-60 ( $n(\text{Tw-60}) = 0,3$ ) в суміші при значеннях поверхневого натягу 55 і 58 мДж/м<sup>2</sup> утворюються поверхневі шари декілька збагачені ДДСН. При складі суміші ДДСН – Tw-60  $n(\text{ДДСН}) : n(\text{Tw-60}) = 0,7:0,3$  утворюються практично еквімолярні адсорбційні шари. При різних мольних співвідношеннях ПАР у змішаних системах в розчині мольна частка Tw-60 в адсорбційних шарах сумішей ХДДА – Tw-60 більша, ніж для сумішей ДДСН – Tw-60. Для сумішей ХДДА – Tw-80 і ДДСН – Tw-80 спостерігається зворотна картина, що є результатом стеричних перешкоджань при впровадженні ПАР в змішаний адсорбційний шар.

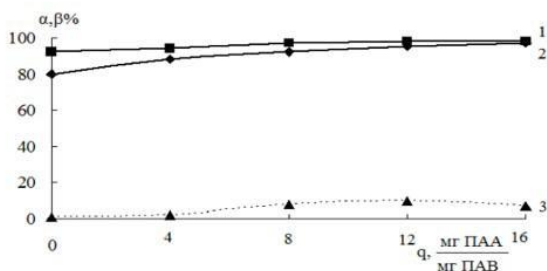


Рис.1 Вплив витрати ( $q$ ) ПАА на ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного вилучення ХДДП (1) і ХДДА (2) з водних розчинів і ступінь переходу розчину ( $\beta$ ) у піну (3)

Додавання полівінілового спирту (ПВС) у розчини збільшує ступінь флотаційного вилучення ДДСН і ХДДА при їх спільному знаходженні в розчині з Твініами. Введення в розчини невеликої кількості ПВС у вигляді 0,15-1,0% водного розчину в кількості 0,5-2,0 см<sup>3</sup> на 25-50 см<sup>3</sup> змішаного розчину ПАР, коли він є реагентом – добавкою, а не флокулянтом, призводить до незначних структурних змін утворених асоціатів, що, в свою чергу, зумовлює незначні зміни колоїдно-хімічних властивостей останніх. Однак, це істотно не впливає на вилучення Твінів, ХДДА і ДДСН із їх змішаних розчинів (хоча ступінь вилучення дещо збільшується, досягаючи 98-99%). Кінетика процесу флотації досліджуваних ПАР, як в присутності, так і в відсутності ПВС описується рівнянням, аналогічним рівнянню хімічної реакції I порядку. Час флотаційної обробки розчинів становить ~ 5-7 хв.

[1] Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons. Inc., 2004. – 444 p.