

Е.А. Стрельцова, А.Ф. Тымчук, И.В. Пузырева

АДСОРБЦИЯ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ АЛКИЛПИРИДИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Изучены процессы адсорбции и мицеллообразования катионных ПАВ (хлоридов алкилпиридиния) в водных растворах в присутствии анионного полиэлектролита — полиакриламида. Рассчитаны значения поверхностной активности, адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух, изменение стандартной свободной энергии Гиббса при адсорбции и мицеллообразовании хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида.

В последние годы в работах, посвященных изучению коллоидно-химических свойств водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), особое внимание уделяется исследованию поведения ПАВ различной природы в присутствии полиэлектролитов (ПЭ) [1—6]. Это связано с тем, что смешанные системы ПАВ—ПЭ представляют интерес как модельные объекты для изучения сложных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к

образованию различных супрамолекулярных структур, а также в прикладном аспекте — в экологии, химической технологии и биотехнологии [2, 7]. В этих системах между молекулами ПАВ и ПЭ в зависимости от их природы и условий (рН среды, температуры и др.) наблюдаются различные взаимодействия — электростатические, гидрофобные, диполь-дипольные, не исключено образование водородных связей [4, 8]. В результате свойства рас-

© Е.А. Стрельцова, А.Ф. Тымчук, И.В. Пузырева, 2008

творов ПАВ (поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), электрическая проводимость и др.), содержащих ПЭ, отличаются от свойств растворов индивидуальных ПАВ.

Данная работа посвящена изучению адсорбции хлоридов алкилпиридиния на границе раздела фаз раствор—воздух и мицеллообразования в присутствии анионного полиакриламида (ПАА).

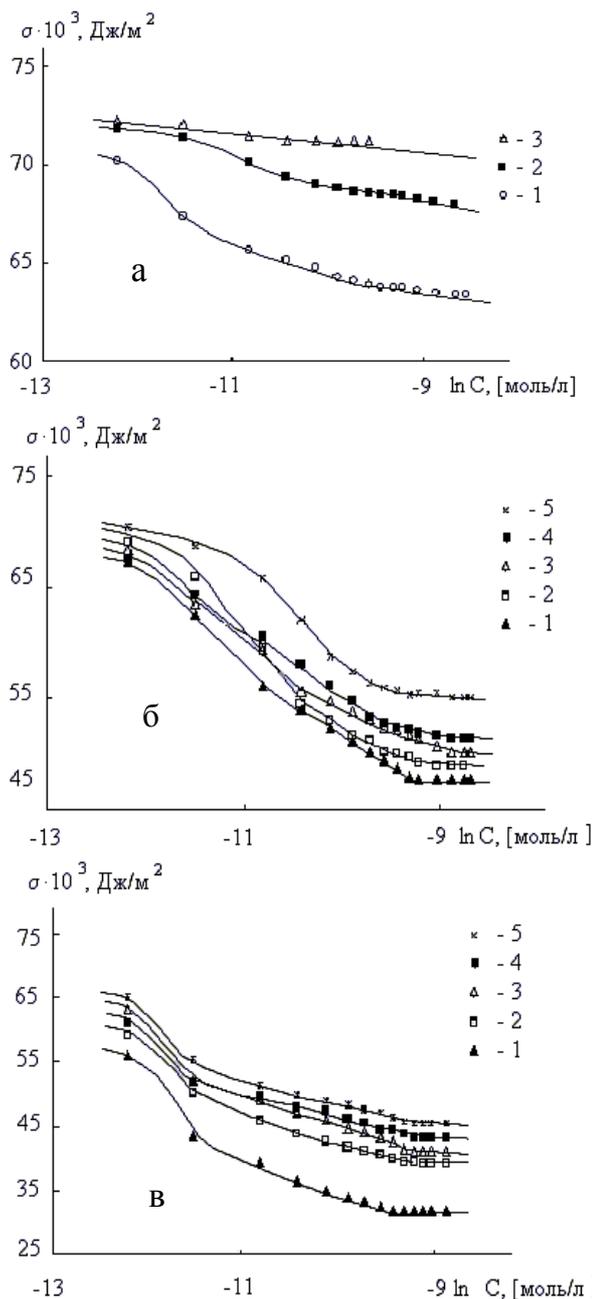
Объектами исследования служили химически чистые хлориды алкилпиридиния (ХАП) производства фирмы Acros Organic, а именно: хлорид додецилпиридиния (ХДДП) и хлорид гексадецилпиридиния (ХГДП). В качестве ПЭ использовали анионный полиакриламид с молекулярной массой $4.6 \cdot 10^6$ г/моль. Молекулярную массу ПАА определяли вискозиметрическим методом с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 и рассчитывали по уравнению Марка–Хоувинка [7]. Состав систем ХАП—ПАА характеризовали отношением количества молей ПАВ к осново-молям ПАА $n = [\text{ПАВ}] : [\text{ПАА}]$. Концентрацию ПАА (осново-моль/л) рассчитывали с учетом молекулярной массы его мономерного звена. Все растворы готовили на бидистиллированной воде и выдерживали в течение 24 ч. Этого времени было достаточно для установления в системе равновесия.

Поверхностное натяжение исследуемых водных растворов на границе с воздухом измеряли методом Вильгельми в отсутствие электролита в интервале концентраций ПАВ $(0.25—16.9) \cdot 10^{-5}$ моль/л с точностью ± 0.3 мДж/м² при температуре 2981 К. Для обеспечения полного смачивания платиновую пластинку обрабатывали горячей хромовой смесью и кипятили в течение 30 мин в дистиллированной воде.

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАА, ХДДП и ХГДП в координатах $\sigma = f(\ln C)$. Поверхностное натяжение растворов ПАА практически не изменяется (в пределах 1—2 мДж/м²), что позволяет считать его поверхностно-инактивным веществом в условиях наших опытов. Изотермы поверхностного натяжения как индивидуальных растворов ХДДП и ХГДП, так и растворов, содержащих ПАА (рис. 2, 3), типичны для мицеллообразующих ПАВ.

Сравнение изотерм поверхностного натяжения растворов ХАП в присутствии ПАА (рис. 2, 3) показывает, что во всем интервале мольных соотношений систем ХАП—ПАА изотермы поверхностного натяжения лежат ниже изотерм для растворов индивидуальных ХАП и ПАА (рис. 1). Поверхностное натяжение растворов ХДДП в присутствии

ПАА снижается на 22 мДж/м², ХГДП — на 19 мДж/м². Наблюдаемый синергизм поверхностного натяжения свидетельствует о взаимодействии между ХАП и ПАА и указывает на образование смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух.



Изотермы поверхностного натяжения растворов ХГДП (1); ХДДП (2); ПАА (3) (а); ХГДП (б) и ХГДП (в) в присутствии ПАА при соотношениях (n) ХДДП : ПАА (б) и ХГДП : ПАА (в), равных: 1:0.25 (1), 1:0.1 (2), 1:0.5 (3), 1:1.0 (4), 1:2.0 (5).

Для выяснения сути происходящих изменений нами были определены параметры процессов, протекающих как в поверхностном слое, так и в объеме исследуемых растворов ХАП в присутствии ПАА.

По экспериментально полученным изотермам поверхностного натяжения определили поверхностную активность $g = -(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$, а также рассчитали стандартные величины свободной энергии Гиббса адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ—воздух ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) и мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) (таблица).

Следует отметить, что, как видно из таблицы, значения адсорбционных параметров ХАП зависят (причем немонотонным образом) от соотношения компонентов в системе ХАП—ПАА (то есть от величины n).

Поверхностная активность растворов ХДДП и ХГДП в присутствии ПАА возрастает в 6—20 раз и в 2—4 раза соответственно по сравнению с поверхностной активностью индивидуальных ХАП. Интересен тот факт, что введение ПАА в растворы ХАП приводит к образованию в растворе ассоциатов переменного состава за счет сил электростатического взаимодействия катионного ПАВ с анионным ПЭ [8], росту гидрофобных взаимодействий и ухудшению растворимости, в итоге у них появляются поверхностно-активные свойства и они легче выталкиваются на поверхность раствора, чем отдельные молекулы и ионы ХАП.

Благодаря своей гидрофобности образованные ассоциаты адсорбируются на границе раздела фаз

наряду с индивидуальными ПАВ, в результате чего величина адсорбции ХАП в области концентрации $(0.9\text{—}1.4) \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии в растворе ПАА увеличивается приблизительно в 3—16 раз и зависит от мольного соотношения компонентов в растворе. Аналогичный факт установили и авторы [3], хотя, на наш взгляд, вид полученных изотерм поверхностного натяжения не позволяет однозначно решить вопрос о типе ассоциации в растворе ХАП в присутствии ПАА. Следует также отметить, что интерпретация данных по поверхностному натяжению смесей высокомолекулярных соединений с ионогенными ПАВ, имеющихся в литературе, неоднозначна [1, 2, 5, 6] и требует проведения дальнейших исследований.

Известно [3, 9], что для расчета свободной энергии адсорбции Гиббса существует целый ряд уравнений, выбор которых зависит от того, какие условия приняты за стандартное состояние системы. В своих расчетах мы ограничились только теми уравнениями, которые, на наш взгляд, дают наименьшую погрешность при определении свободной энергии Гиббса.

Для расчета изменения свободной энергии Гиббса при адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор—воздух ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) часто используют уравнение Ленгмюра, характеризующее выигрыш энергии от перехода молекул ПАВ из объема раствора на его поверхность:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta \cdot c}, \quad (1)$$

Параметры адсорбции ХАП на границе раздела фаз раствор—воздух и мицеллообразования в присутствии ПАА

| АПХ : ПАА (n) | $g, \frac{\text{Дж}\cdot\text{м}}{\text{моль}}$ | $-\Delta G_{\text{адс}}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$ уравнение (1) | $-\Delta G_{\text{адс}}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$ уравнение (3) | $-\Delta G_{\text{адс}}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$ уравнение (5) | ККМ $\cdot 10^4, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | $-\Delta G_{\text{миц}}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ |
|----------------------|---|--|--|--|--|--|
| ХДДП | | | | | | |
| 1 : 0 | 0.05 | 20.5 | 25.9 | 26.3 | 120.0 | 11.0 |
| 1 : 0.1 | 0.6 | 26.0 | 32.5 | 32.5 | 1.0 | 22.4 |
| 1 : 0.25 | 1.0 | 26.7 | 33.6 | 33.6 | 1.0 | 22.4 |
| 1 : 0.5 | 0.7 | 24.1 | 32.8 | 33.2 | 1.4 | 21.6 |
| 1 : 1 | 0.7 | 25.3 | 32.7 | 33.2 | 1.4 | 21.6 |
| 1 : 2 | 0.3 | 22.9 | 30.9 | 31.0 | 1.0 | 22.4 |
| ХГДП | | | | | | |
| 1 : 0 | 0.5 | 26.1 | 31.2 | 29.0 | 4.7 | 18.7 |
| 1 : 0.1 | 2.9 | 27.4 | 36.2 | 36.6 | 0.9 | 22.7 |
| 1 : 0.25 | 3.6 | 31.2 | 36.7 | 37.2 | 0.7 | 23.1 |
| 1 : 0.5 | 2.2 | 29.2 | 35.4 | 35.3 | 0.9 | 22.7 |
| 1 : 1 | 2.3 | 26.9 | 35.7 | 35.7 | 1.1 | 22.4 |
| 1 : 2 | 1.8 | 26.4 | 35.2 | 35.3 | 0.9 | 22.7 |

где δ — толщина поверхностного слоя ПАВ, равная в первом приближении $6 \cdot 10^{-10}$ м [9].

Полученные значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ экстраполируют к нулевой концентрации ПАВ, то есть к идеальному раствору. При расчетах по уравнению (1) за стандартное принимают такое состояние, при котором активность (концентрация) ПАВ как в объеме раствора, так и в поверхностном слое равна 1 моль/л. Значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитанные по уравнению Ленгмюра для систем ХДДП—ПАА, лежат в пределах от -20.5 до -26.7 кДж/моль и для систем ХГДП—ПАА — от -26.1 до -31.2 кДж/моль. В нашем случае возможность использования данного уравнения ограничена в связи с тем, что присутствие в растворе ПАА не дает возможности однозначно использовать предложенную автором [9] толщину поверхностного слоя.

Авторами [2] было показано, что для расчета величины $\Delta G_{\text{адс}}^0$ при условии фиксированного стандартного состояния с активностью, равной 1 моль/л, и двумерным давлением 1 Дж/м² можно использовать уравнение

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln(\pi/a), \quad (2)$$

где K_p — константа адсорбционного равновесия; π и a — равновесные значения двумерного давления и активности молекул ПАВ.

Если ограничить область значимых концентраций до области Генри, то уравнение принимает вид:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln g, \quad (3)$$

где g — поверхностная активность, выраженная в мДж·м/моль.

Использование этого уравнения для расчета $\Delta G_{\text{адс}}^0$ может быть ограничено только погрешностью определения поверхностной активности растворов ПАВ в области небольших концентраций. Рассчитанные нами значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ для систем ХДДП—ПАА лежат в пределах от -25.9 до -33.6 кДж/моль и для систем ХГДП—ПАА — от -31.2 до -36.7 кДж/моль.

Для описания адсорбции молекул ПАВ в более широком интервале концентраций Розеном [10] было предложено уравнение, в котором активность молекул ПАВ зафиксирована при определенном значении двумерного давления:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln a - \pi A_m^S, \quad (4)$$

где A_m^S — площадь, приходящаяся на один моль ПАВ в предельно насыщенном монослое.

Использование этого уравнения ограничено верхним пределом концентраций ПАВ, поскольку при достижении ККМ возникают трудности в опреде-

лении величины предельной адсорбции.

Исключить подобные ограничения дает возможность уравнение [4]

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln(C/\pi)_{20}, \quad (5)$$

в котором величина $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитывается при условии, что активность молекул ПАВ практически равна концентрации, а двумерное давление фиксировано и составляет 20 мДж/м². Расчеты с использованием этого уравнения близки к значениям, полученным по уравнению (3), и изменяются для систем ХДДП—ПАА в пределах от -26.3 до -33.6 кДж/моль и для систем ХГДП—ПАА — от -29.0 до -37.2 кДж/моль.

Близкие значения величин $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (уравнения (3) и (5)) вполне закономерны, исходя из записи самих уравнений и условий, их определяющих. Анализ рассчитанных значений показал, что расхождение величин $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитанных по уравнениям (1), (3) и (5), варьирует от 0 до 27.5 %. Максимальное значение стандартной свободной энергии адсорбции Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ХАП в присутствии ПАА, установленное с использованием различных уравнений (по абсолютному значению), отвечает соотношению ХАП : ПАА = 1:0.25. Выигрыш в свободной энергии адсорбции, приходящейся на одну СН₂-группу, вычисленный по уравнениям (1) и (5), несколько ниже, чем для ионогенных ПАВ (1.5—1.6 кДж/моль) [11]. Наблюдаемое снижение инкремента свободной энергии адсорбции для систем ХАП—ПАВ связано, по-видимому, со стерическими препятствиями при образовании смешанного адсорбционного слоя [6].

Найденные из изотерм поверхностного натяжения значения ККМ ХАП в присутствии в растворе ПАА представлены в таблице. Значения ККМ индивидуальных ПАВ в их водных растворах составляют для ХДДП и ХГДП $1.2 \cdot 10^{-2}$ и $4.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно [12], что значительно превышает ККМ исследуемых ПАВ в водных растворах в присутствии ПАА.

Величины стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$), рассчитанные по уравнению [13]

$$\Delta G_{\text{миц}}^0 = RT \ln KKM, \quad (6)$$

практически не зависят от мольного соотношения компонентов в системе ХАП—ПАА. В растворах ХДДП в присутствии ПАА $\Delta G_{\text{миц}}^0$ лежит в пределах $-(21.6—22.4)$ кДж/моль, в растворах ХГДП — $-(22.4—23.1)$ кДж/моль.

Сравнение величин стандартной свободной энергии адсорбции Гиббса на границе раздела фаз

раствор ПАВ—воздух ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) и мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) в системах ХАП—ПАА показало, что адсорбция является наиболее термодинамически выгодным процессом в исследуемых системах, а упаковка “молекул” ПАВ в мицелле менее плотная, по сравнению с упаковкой в смешанном адсорбционном слое. Максимальные значения (по абсолютной величине) $\Delta G_{\text{адс}}^0$ и $\Delta G_{\text{миц}}^0$ отвечают соотношению ХАП : ПАА = 1:0.25.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии полиакриламида на ККМ, поверхностную активность и структуру адсорбционных слоев хлоридов алкилпиридиния, формирующихся в разбавленных водных растворах и позволяют предсказывать и контролировать поверхностную активность и растворимость в системах ПАВ—ПЭ с заданным составом, что имеет значение для целого ряда технологических процессов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси адсорбції та міцелюутворення катіонних ПАР (хлоридів алкілпіридинію) у водних розчинах в присутності аніонного поліелектроліту — поліакриламід. Розраховано величини поверхневої активності, адсорбції на межі розділу фаз розчин ПАР—повітря, стандартної вільної енергії Гіббса при адсорбції та міцелюутворенні хлоридів алкілпіридинію у присутності поліакриламід.

SUMMARY. The adsorption and micelle formation of cationic surfactants (chlorides alkyipyridinium) in the water solutions in presence of anionic polyacrylamide has

been studied. The surface activity, the adsorption, the values of the standard Gibbs free energy of the adsorption and the standard Gibbs free energy of the micelle formation in the presence of polyacrylamide were determined.

1. Holmberd K., Jonson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. -New York, 2004.
2. Барань Ш. // Коллоидн. журн. -2002. -**64**, № 5. -С. 591—595.
3. Бабак В.Г., Анчиловский М.А., Вихорева Г.А. и др. // Там же. -1996. -**58**, № 2. -С. 155—162.
4. Шабанова Н.А., Силов И.В. // Там же. -1991. -**53**, № 5. -С. 164—167.
5. Мусабеков К.Б., Лучкунец Р.Е., Пальмер В.Г. // Там же. -1980. - **42**, № 6. -С. 1189—1192.
6. Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Лукина И.Г. // Там же. -1998. -**40**, № 2. -С. 345—349.
7. Вейцер Ю.И., Миц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. -М.: Стройиздат, 1984.
8. Мусабеков К.Б., Абилов Ж.А., Самсонов Г.В. // Коллоидн. журн. -1978. -**40**, № 4. -С. 694—699.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.
10. Gu V., Rosen M.J. // J. Colloid Interface Sci. -1989. -**81**, № 129. -P. 537—553.
11. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. 2-nd ed. -New York: J. Wiley, 1989.
12. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества: Справочник. -Л.: Химия, 1979.
13. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М.: Мир, 1966.