

УДК 544.7

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ У БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

З. Яремко*, Р. Петришин, О. Бурка, Л. Федущинська

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: zinoviy.yaremko@lnu.edu.ua*

Досліджено залежності поверхневого натягу водних розчинів трьох поверхнево-активних речовин: неіонної – нонілфеноксиполі(етокси)етанолу, аніонної – лауретсульфату натрію та катіонної – N-алкіл-1,3-пропандіаміну від їхньої концентрації. Використовуючи диференційний підхід до аналізу одержаних результатів, виявлено певні особливості у формуванні поверхневих шарів у водних розчинах цих речовин. Зокрема, з'ясовано, що залежність швидкості зменшення поверхневого натягу цих розчинів від концентрації досліджуваних поверхнево-активних речовин має максимум. На основі цієї залежності обгрунтовано, що формування поверхневих шарів проходить у два послідовні етапи: перший – дифузійне переміщення молекул поверхнево-активних речовин до межі розділу фаз: водний розчин–повітря і другий – просторове структурування цих молекул у поверхневому шарі. Швидкість зменшення поверхневого натягу цих розчинів визначається швидкістю процесу того етапу, на якому вона є меншою. За низьких концентрацій поверхнево-активних речовин у розчинах швидкість зменшення поверхневого натягу обмежує дифузійне переміщення молекул до межі розділу фаз, а за високих концентрацій поверхнево-активних речовин – просторове структурування молекул у поверхневому шарі. Для неіонної поверхнево-активної речовини перехід від обмеження на першому етапі до обмеження на другому етапі відбувається за нижчих концентрацій порівняно з аніонною та катіонною поверхнево-активними речовинами.

Показано, що наявність макромолекул поліметакрилової кислоти у розчинах цих поверхнево-активних речовин впливає тільки на перший етап формування поверхневих шарів, а саме сприяє дифузійному переміщенню молекул поверхнево-активних речовин до межі розділу фаз.

Ключові слова: водні розчини, міжмолекулярна взаємодія, поверхневий натяг, поверхнево-активні речовини, поліметакрилова кислота.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.297>

1. Вступ

Дослідження міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) та поліелектролітів (ПЕ) охоплюють широке коло питань і скеровані на встановлення фізико-хімічних закономірностей перебігу асоціативних процесів з утворенням складних надмолекулярних утворень як гомомолекулярних, так і гетеромолекулярних [1]. Незважаючи на значний інтерес до водних розчинів ПАР з ПЕ, питання закономірностей асоціативних процесів, які в них відбуваються, структури та складу надмолекулярних утворень, їхнього впливу на колоїдно-хімічні

властивості дисперсних систем залишаються ще далеко не з'ясованими [2]. Одним із ПЕ, який може слугувати моделлю для вивчення міжмолекулярних взаємодій у бінарних розчинах з ПАР, є поліметакрилова кислота (ПМАК). Вивченню властивостей водних бінарних розчинів ПМАК з деякими ПАР уже присвячено чимало праць [3–12]. У цих працях вивчено як об'ємні властивості бінарних розчинів ПАР та ПМАК, так і поверхневі, проте питання поверхневих властивостей таких розчинів вивчено ще недостатньо. Зокрема, у праці [12] визначено термодинамічні величини, які характеризують поверхневу активність водних розчинів ПАР за наявності макромолекул ПМАК: поверхневий надлишок, мінімальна площа, яку займає молекула ПАР в адсорбційному шарі, стандартна вільна енергія адсорбції.

Мета нашої праці – вивчити динаміку формування поверхневих шарів у водних розчинах ПАР та оцінити вплив на неї добавок ПМАК.

2. Матеріали та методика експерименту

У цій праці досліджено залежності поверхневого натягу бінарних розчинів ПМАК з трьома ПАР різної хімічної природи від їхнього складу. У дослідженні використано зразок ПМАК, синтезований шляхом вільнорадикальної полімеризації з середнім ступенем полімеризації приблизно 400, а також ПАР:

1. Неіоногенна – трітонфеноксиполі(етокси)етанол – $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2-O)_5H$ (Triton N-57), ККМ = 2,77 ммоль/л. Молярна маса – 440 г/моль. Країна-виробник – США. Вміст основної речовини – 100 %.
2. Аніонна – лауретсульфат натрію – $R(OC_2H_4)_2OSO_3Na$, де $R = C_{12} \div C_{14}$, (Emal-270D), ККМ = 3,84 ммоль/л. Молярна маса – 404 г/моль. Країна-виробник – Чехія. Вміст основної речовини – 75 %.
3. Катіонна – N-алкіл-1,3-пропандіамін – $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_3NH_2$, $n = 10 \div 18$, (Dipogam), ККМ = 2,50 ммоль/л. Молярна маса – 270 г/моль. Країна-виробник – Франція. Вміст основної речовини – 97 %.

Для приготування розчинів використано бідистильовану воду з питомою електропровідністю $\approx 0,2$ мСм/м. Вихідний розчин ПМАК готували розчиненням відповідної наважки в бідистильованій воді у термостатованій ванні за $T = 25$ °С. Одержаний розчин очищали методом ультрафільтрації з використанням ацетилцелюлозної мембрани “Владіпор”. Концентрацію ПМАК визначали методом кислотно-основного титрування розчином КОН у присутності NaCl. Вихідні водні розчини поверхнево-активних готували ваговим методом із вихідних реагентів без їхньої додаткової очистки. Бінарні розчини ПМАК з ПАР різних концентрацій готували шляхом змішування водних розчинів ПМАК та ПАР відповідної концентрації з додаванням необхідної кількості бідистильованої води. Під час приготування сумішей дотримувалися такого порядку змішування рідин: (ПАР + H_2O) + ПМАК. Для досягнення рівноваги розчини витримували за кімнатної температури протягом однієї доби. Всі дослідження проводили за температури $25 \pm 0,1$ °С. Вимірювання поверхневого натягу проводили методом максимального тиску в бульбашці на традиційній установці з похилим манометром за відомою методикою [13] з точністю ± 1 мДж/м².

3. Результати досліджень та їх обговорення

Залежності поверхневого натягу розчинів індивідуальних ПАР та ПМАК від їхньої концентрації підтверджують відомі класичні закономірності [12] (рис. 1).

Найменше значення поверхневого натягу в разі насичення поверхневого шару досягають для неіоногенної ПАР – Triton N-57, яка забезпечує найбільшу щільність дифільних молекул на межі розділу фаз: водний розчин–повітря через відсутність відштовхування однойменних зарядів. Аніонні ПАР Emal-270D та Dinoram у разі насичення поверхневого шару менше впливають на поверхневий натяг порівняно з розчинами Triton N-57. Для розчинів ПМАК зміни поверхневого натягу зі збільшенням її концентрації є незначними.

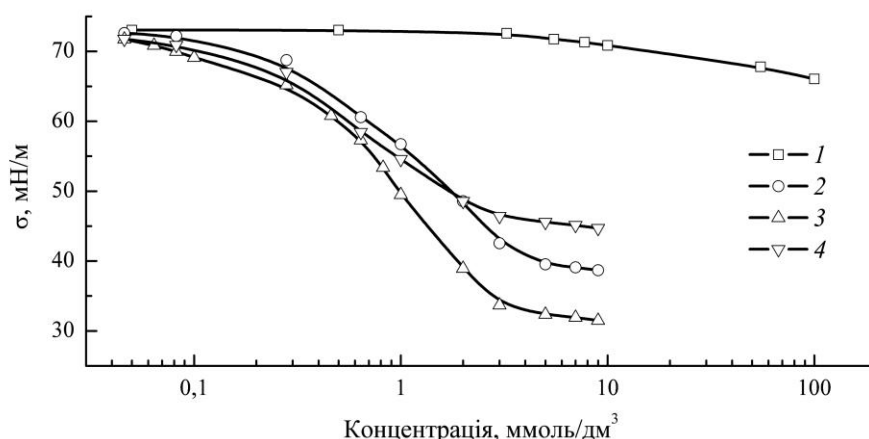


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу водних розчинів ПАР від їхньої концентрації: ПМАК – 1; Emal-270D – 2; Triton N-75 – 3; Dinoram – 4 [12]

Fig. 1. Dependence of surface tension of aqueous surfactant solutions on their concentration: PMAK – 1; Emal -270D – 2; Triton N-75 – 3; Dinoram – 4 [12]

Для дослідження динаміки формування поверхневих шарів у досліджуваних розчинах ми використали диференційний підхід, суть якого полягає у вивченні залежності швидкості зміни поверхневого натягу розчинів від концентрації ПАР. Тому спочатку експериментальні залежності, наведені на рис. 1, були продиференційовані, тобто знайдено швидкості зменшення поверхневого натягу від концентрації ПАР ($d\sigma/dC$), а тоді побудовано залежності $d\sigma/dC$ від концентрації ПАР C (рис. 2). На цих залежностях виявлено максимуми, які свідчать про те, що на зменшення поверхневого натягу досліджуваних розчинів впливає щонайменше два чинники.

Такими чинниками можуть бути: перший – дифузійне переміщення молекул поверхнево-активних речовин до межі розділу фаз: водний розчин–повітря і другий – просторове структурування цих молекул у поверхневому шарі (рис. 3). Зі збільшенням концентрації ПАР в об'ємі розчину дифузійний потік молекул до межі розділу фаз: водний розчин–повітря, безсумнівно, зростає. Оскільки за низьких концентрацій молекул ПАР на межі розділу фаз немає обмежень у їхньому структуруванні у поверхневому шарі, то швидкість зменшення поверхневого натягу визначають швидкістю дифузійного потоку (рис. 3, а). Зі збільшенням концентрації молекул у поверхневому шарі виникають просторові обмеження, які сповільнюють процес структурування молекул у ньому. Тому після досягнення цієї концентрації швидкість зменшення поверхневого натягу визначається швидкістю процесу просторового структурування молекул ПАР у поверхневому шарі (рис. 3, б).

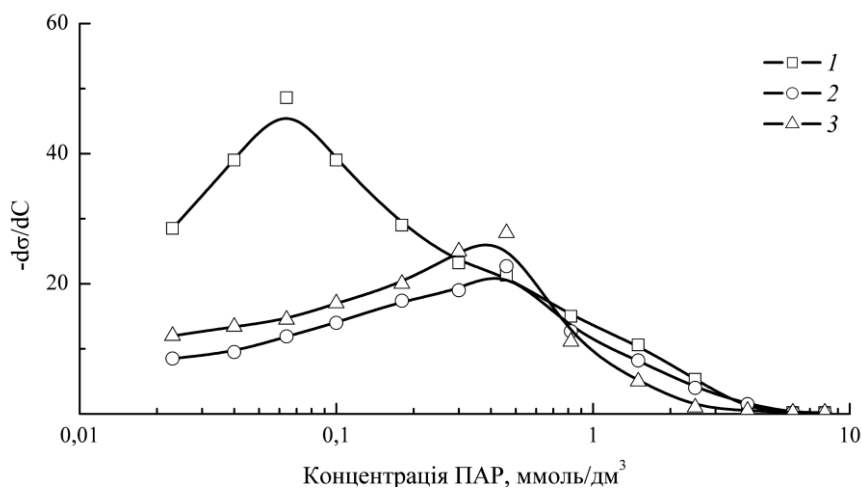


Рис. 2. Залежність швидкості зменшення поверхневого натягу водних розчинів ПАР від їхньої концентрації: Triton N-75 – 1; Emal-270D – 2; Dinoram – 3
Fig. 2. Dependence of the rate of decrease of surface tension of aqueous surfactant solutions on their concentration: Triton N-75 – 1; Emal-270D – 2; Dinoram – 3

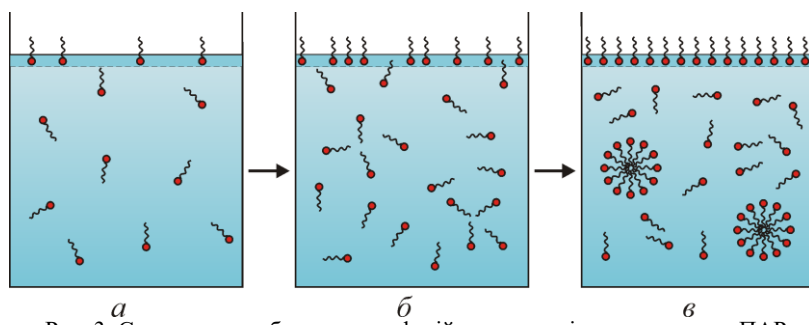


Рис. 3. Схематичне зображення дифузійного переміщення молекул ПАР до межі розділу фаз: водний розчин–повітря (а) та просторового структурування молекул ПАР у поверхневому шарі (б) та об'ємі (в)

Fig. 3. Schematic representation of the diffusion movement of surfactant molecules to the phase boundary: aqueous solution–air (a) and the spatial structuring of surfactant molecules in the surface layer (b) and bulk phase (c)

Отже, за низьких концентрацій поверхнево-активних речовин у розчинах швидкість зменшення поверхневого натягу обмежує дифузійне переміщення молекул до межі розділу фаз, а за високих концентрацій поверхнево-активних речовин – просторове структурування молекул у поверхневому шарі. Для неіонної поверхнево-активної речовини перехід від обмеження на першому етапі до обмеження на другому етапі відбувається за нижчих концентрацій порівняно з аніонною та катіонною поверхнево-активними речовинами. Цей ефект можна пояснити тим, що у розчинах іонних ПАР молекули внаслідок відштовхування розташовані на значно більших відстанях, ніж у розчинах неіонних ПАР, тому обмеження у швидкості структурування у поверхневому шарі виникають за більших концентрацій іонних ПАР. Максимуми на залежностях швидкості зменшення поверхневого натягу водних

розчинів усіх ПАР від їхньої концентрації проявляються за концентрацій, які є суттєво меншими порівняно із ККМ досліджуваних ПАР, проте корелюють із ними: чим менша ККМ, тим за нижчої концентрації ПАР простежується максимум.

Аналіз впливу добавок ПМАК на швидкість зменшення поверхневого натягу бінарних розчинів показав, що добавки ПМАК впливають тільки на дифузійне переміщення молекул ПАР до межі розділу фаз, тобто на першому етапі формування поверхневого шару (рис. 4).

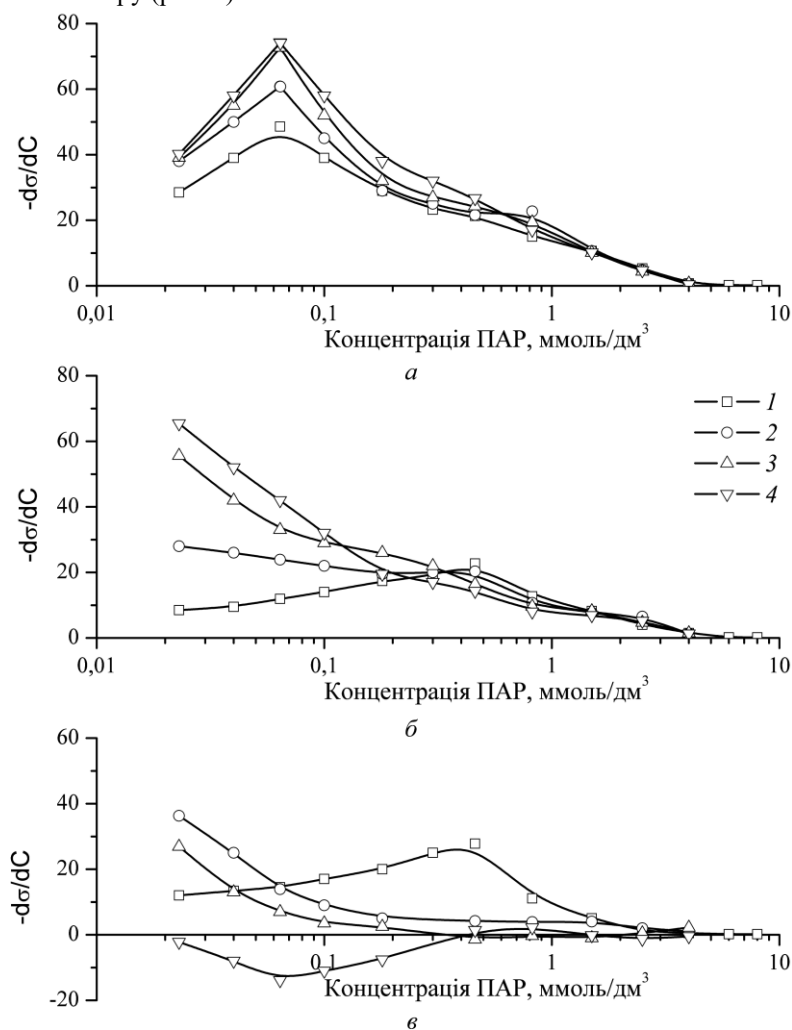


Рис. 4. Залежність швидкості зменшення поверхневого натягу водних бінарних розчинів ПМАК та ПАР від концентрації ПАР: Triton N-75 (а) Emal-270D (б) та Dinoram (в) для концентрації ПМАК, ммоль/л: 0 – 1; 0,55 – 2; 5,5 – 3; 55,0 – 4

Fig. 4. Dependence of the rate of decrease of surface tension of aqueous binary solutions of PMAA and surfactants on the concentration of surfactants: Triton N-75 (a) Emal-270D (b) and Dinoram (c) for the concentration of PMAA, mmol/l: 0 – 1; 0.55 – 2; 5.5 – 3; 55.0 – 4

Відсутність помітного впливу макромолекул ПМАК під час просторового структурування молекул ПАР у поверхневому шарі очевидно пов'язана із тим, що зі збільшенням вмісту ПМАК у розчинах, зростає площа, яка припадає на одну молекулу ПАР у поверхневому шарі [12].

Виявлено, що для неіонної ПАР Triton N-75 вплив добавок ПМАК суттєво відрізняється від впливу у випадку іонних ПАР Emal-270D та Dinogam. Цей ефект можна пов'язати із характером взаємодії молекул ПАР та макромолекул ПМАК. У разі молекул неіонної ПАР Triton N-75 можлива тільки гідрофобна взаємодія між гідрофобними частинами молекул ПАР та макромолекул ПМАК, у випадку аніонної ПАР Emal-270D можливе виникнення водневих зв'язків, а для катіонної ПАР Dinogam можлива електростатична взаємодія протилежно заряджених груп. За зростанням інтенсивності взаємодії зазначені види взаємодій можна розмістити у ряд: гідрофобна взаємодія–утворення водневих зв'язків–електростатична взаємодія. У цьому порядку ПАР збільшується вплив добавок ПМАК на дифузійне переміщення молекул ПАР до межі розділу фаз.

Значне зв'язування молекул ПАР Dinogam макромолекулами ПМАК зумовлює суттєве зменшення вільних молекул ПАР у розчині, що повинно супроводжуватися збільшенням поверхневого натягу в бінарних розчинах порівняно з розчином для індивідуальної ПАР. Це чітко підтверджується експериментальними результатами, що зі збільшенням вмісту ПМАК у бінарних розчинах їхній поверхневий натяг наближається до поверхневого натягу води і швидкість зміни поверхневого натягу коливається близько нуля. Одержані результати підтверджують те, що у бінарних розчинах ПМАК з цією ПАР можуть виникати різноманітні надмолекулярні утворення, про можливість формування яких також зазначено у працях [6, 12].

4. Висновки

Отже, проведені дослідження поверхневого натягу бінарних водних розчинів ПМАК з ПАР різної природи допомогли виявити особливості динаміки формування поверхневих шарів цих розчинів, а саме обґрунтувати наявність двох чинників, які впливають на швидкість зменшення поверхневого натягу водних розчинів ПАР: перший – дифузійне переміщення молекул поверхнево-активних речовин до межі розділу фаз: водний розчин–повітря і другий – просторове структурування цих молекул у поверхневому шарі. Для встановлення закономірностей виявлених ефектів доцільно провести подібні дослідження для водних розчинів інших ПЕ та ПАР.

1. *Kronberg B., Holmberg K., Lindman B.* Surface Chemistry of Surfactants and Polymers. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2014. 496 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118695968>
2. *Sadeghi R., Solaimani S., Ebrahimi N.* Thermodynamic properties of anionic surfactant/polymer/water systems with respect to polymer-surfactant interactions and salting-effect of surfactant on polymer in aqueous solutions // *Fluid Phase Equilib.* 2016. Vol. 425. P. 411–420. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.025>
3. *Tugay A. V., Zakordonskiy V. P.* Regularities in the association of polymethacrylic acid with benzethonium chloride in aqueous solutions // *Russian J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 80, No. 6. P. 909–916. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024406060124>

4. *Zakordonskiy V., Tugay A., Dyakiv B.* Some questions of thermodynamic of the surface layer in polymethacrylic acid–Triton X-100 systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 2006. Is. 47. P. 235–243 (in Ukrainian).
5. *Sachko A. V., Zakordonskii V. P., Voloshinovskii A. S.* The mechanism of interaction of polymethacrylic acid with sodium dodecylbenzenesulfonate in aqueous solutions // *Russian J. Phys. Chem. A.* 2009. Vol. 83, No. 7. P. 1094–1101.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024409070085>
6. *Fedushynska L., Yaremko Z., Burka O.* et al. Influence of pH and ionic strength on associative processes in aqueous surfactant solutions // *Issues Chem. Chemical Technol.* 2010. No 4. P. 157–160 (in Ukrainian).
7. *Sachko A., Zakordonskiy V., Khim'yak Ya.* The structure of intermoleculaire polymethacrylic acid-nonionic surfactants complexes using IR and NMR spectroscopie // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Is. 51. P. 356–365 (in Ukrainian).
8. *Burka O., Yaremko Z., Fedushynska L.* et al. The associative interactions of polymethacrylic acid with anionic surfactant in aqueous solutions // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2011. Is. 52. P. 374–381 (in Ukrainian).
9. *Yaremko Z.M., Burka O.A., Fedushynskaya L.B.* et al. Intermolecular interactions of polymethacrylic acid with N-alkyl-1,3-propanediamine in aqueous solutions // *Russian J. Phys. Chem. A.* 2012. Vol. 86, No. 2. P. 223–228.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602441202032X>
10. *Sachko A. V., Zakordonskiy V. P., Voloshinovskii A. S.* Fluorimetric study of the mechanism of molecular association in aqueous solutions of polymethacrylic acid and sodium dodecylbenzenesulfonate // *Russian J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 87, No. 3. P. 407–413. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024413030254>
11. *Yaremko Z. M., Fedushynskaya L. B., Burka O. A.* et al. Hydrophobic interactions between polymethacrylic acid and sodium laureth sulfate in aqueous solutions // *Russian J. Phys. Chem. A.* 2014. Vol. 88, No. 9. P. 1510–1513.
12. *Burka O.* Intermolecular interactions in aqueous binary solutions of surfactant–polymethacrylic acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Is. 58, Pt. 2. P. 483–493 (in Ukrainian).
13. *Frolov Yu. S. Grodsky A. S.* Laboratory work and tasks on colloid chemistry. Moscow: Chemistry, 1986. 216 p. (in Russian).

PECULIARITIES OF SURFACE LAYER FORMATION IN BINARY AQUEOUS SOLUTIONS OF SURFACTANTS AND POLYMETACRYLIC ACID

Z. Yaremko*, R. Petryshyn, O. Burka, L. Fedushynska

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiia Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: zyaremko@lnu.edu.ua*

The dependences of the surface tension of aqueous solutions of three surfactants: nonionic – nonylphenoxy poly (ethoxy) ethanol, anionic – sodium laureth sulfate, and cationic – N-alkyl-1,3-propanediamine on their concentration have been studied. The use of a differential approach to the analysis of the obtained results helped to reveal certain peculiarities in the formation of surface layers in aqueous solutions of these substances. In particular, it has been found that the dependence of the

reduction rate of the surface tension of these solutions on the concentration of the investigated surfactants has a maximum. Given this dependence, it is substantiated that the formation of surface layers takes place in two successive stages: the first – diffusion movement of surfactant molecules to the phase boundary: aqueous solution – air interface; and the second one – spatial structuring of these molecules in the surface layer.

The reduction rate of the surface tension of these solutions is determined by the speed of the process of the stage at which it is less. At low concentrations of surfactants in solutions, the reduction rate of surface tension limits the diffusion movement of molecules to the phase boundary, and at high concentrations of surfactants – the spatial structuring of molecules in the surface layer. For a nonionic surfactant, the transition from the restriction in the first stage to the restriction in the second stage occurs at lower concentrations compared to the anionic and cationic surfactants.

It has been also shown that the presence of polymethacrylic acid macromolecules in solutions of these surfactants affects only the first stage of surface layer formation, namely, it facilitates the diffusion movement of surfactant molecules to the phase boundary.

Keywords: aqueous solutions, intermolecular interaction, surface tension, surfactants, polymethacrylic acid.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2020

Прийнята до друку 18.05.2021