

УДК 544.353.3

МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ ЛАУРЕТСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИДОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

О. Бурка, З. Яремко, Л. Федущинська, М. Солтис

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

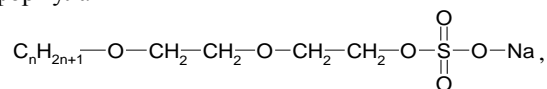
На підставі концентраційних залежностей рН середовища, оптичної густини, питомої електропровідності водних бінарних розчинів лауретсульфату натрію та бензетоній хлориду з'ясовано роль кулонівської і гідрофобної взаємодій у розвитку асоціативних та агрегативних процесів. Виявлено, що у випадку протилежно заряджених поверхнево-активних речовин для концентрацій, менших від критичної концентрації міцелоутворення, ці взаємодії підсилюють одна одну і сприяють розвитку асоціативних та агрегативних процесів у системі за схемою парної взаємодії. Для концентрацій поверхнево-активних речовин, вищих від критичної концентрації міцелоутворення, агрегативні процеси зумовлені, головню, взаємодією за участю міцел однієї поверхнево-активної речовини з молекулами іншої та подальшим почерговим формуванням бішарів із молекул обох поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: кулонівська взаємодія, гідрофобна взаємодія, асоціація, агрегація, бінарні розчини, лауретсульфат натрію, бензетоній хлорид.

Теоретичні основи міжмолекулярної взаємодії в індивідуальних розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) викладені в монографії [1], а дослідження міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах ПАР є актуальною проблемою сучасної фізичної хімії розчинів [2, 3]. Вивчення міжмолекулярної взаємодії у розчинах ПАР охоплює широке коло питань, серед яких назвемо дослідження структури асоціатів [4], зв'язування міцелами молекул розчинника [5], гідратації неелектролітів у бінарних водних розчинах [6] та ін. Серед великої кількості ПАР, які виробляє промисловість, лауретсульфат натрію та бензетоній хлорид мають найширше використання, дослідження властивостей їхніх розчинів, зокрема бінарних, викликають значне зацікавлення [7].

Нижче наведено результати досліджень міжмолекулярної взаємодії у водних бінарних розчинах цих протилежно заряджених ПАР. У дослідженнях використано:

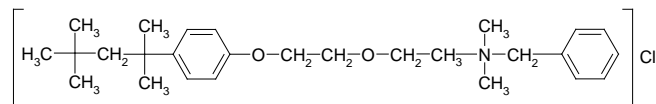
- аніонну ПАР – лауретсульфат натрію (ЛСН), вміст основної речовини – 73 %, структурна формула



де R = C₁₂ – C₁₄.

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) лауретсульфат натрію – 3,84 ммоль/л [8];

- катіонну ПАР – бензетоній хлорид (БТХ), вміст основної речовини – 97 %, структурна формула



За літературними даними, ККМ бензетоній хлориду становить $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л [9].

Для приготування індивідуальних і бінарних розчинів досліджуваних ПАР використовували бідистильовану воду з питомою електропровідністю не більше 0,25 мСм/м. Розчини попередньо термостатували за температури 25 °С протягом 3 год. Методами спектроскопії, потенціометрії та кондуктометрії досліджено концентраційні залежності оптичної густини, рН середовища та питомої електропровідності індивідуальних і бінарних розчинів ЛСН і БТХ.

Оптичну густину досліджуваних систем вимірювали фотоколориметром КФК-3 за довжини хвилі 540 нм з точністю $\pm 0,001$. Вимірювання рН середовища проводили за допомогою лабораторного рН-метра рН-150 М зі скляним і хлорсрібним електродами з точністю $\pm 0,05$. Питому електропровідність розчинів вимірювали кондуктометром N5721 з графітовими електродами [10] з похибкою $\pm 0,01$ мС/м і на її підставі розраховували еквівалентну електропровідність $\lambda = \kappa/c$ для розчинів індивідуальних ПАР, або $\lambda = \kappa/(c_1 + c_2)$ для бінарних розчинів, де κ – питома електропровідність; c – концентрація індивідуальної ПАР; c_1 і c_2 – концентрація ЛСН і БТХ у їхніх бінарних розчинах.

Оптичні дослідження індивідуальних розчинів ЛСН і БТХ засвідчили, що у вивченому діапазоні концентрацій вони були оптично прозорі, тобто надмолекулярних утворень, здатних розсіювати світло, у них не виявлено. Для бінарних розчинів ЛСН і БТХ знайдено, що їхня оптична густина залежить від концентрації обох ПАР (рис. 1).

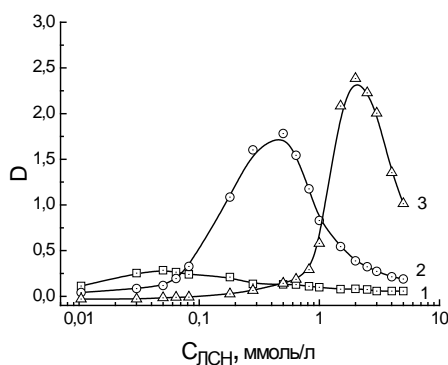


Рис. 1. Залежність оптичної густини бінарних розчинів ЛСН і БТХ від концентрації ЛСН для різних концентрацій БТХ, ммоль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,50; 3 – 2,0

Виникнення надмолекулярних утворень у цих розчинах залежить від стану молекул ПАР в індивідуальних розчинах. У розчинах, у яких концентрації ПАР менші від ККМ (для БТХ менше 1,80 ммоль/л і для ЛСН менше 3,84 ммоль/л), формування надмолекулярних утворень можна пояснити кулонівським зв'язуванням протилежно заряджених молекул ПАР, яке підсилюється гідрофобним притяганням вуглеводневих хвостів молекул за схемою, зображеною на рис. 2, а.

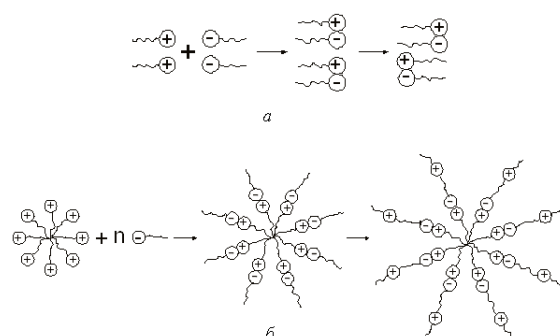


Рис. 2. Схематичне зображення взаємодії молекул ЛСН і БТХ за концентрацій, менших (а) та більших (б) від ККМ

Пара таких молекул стає електронейтральною, і виникають сприятливі умови для подальшого їхнього об'єднання завдяки гідрофобній взаємодії у великі надмолекулярні утворення, які здатні розсіювати світло. Очевидно, що концентрація та об'єм таких надмолекулярних утворень залежать від співвідношення концентрацій ПАР.

Як бачимо з рис. 1, залежність оптичної густини досліджуваних бінарних розчинів від концентрації однієї з ПАР має максимум, який фіксують за однакової концентрації обох ПАР. Якщо формування надмолекулярних утворень відбувається за схемою парної взаємодії, показаною на рис. 2, а, то, логічно, що найсприятливіші умови для їхнього зародження та розвитку настають за однакової концентрації обох ПАР (див. рис. 1, криві 1 і 2).

Для концентрацій однієї з ПАР, вищих від ККМ, можливе формування надмолекулярних утворень на основі міцел цієї ПАР через виникнення бішару з протилежно заряджених молекул іншої ПАР, і надалі цей процес продовжується через чергування бішарів обох ПАР (див. рис. 2, б).

Про це свідчить низька оптична густина бінарних розчинів з концентрацією БТХ 2 ммоль/л, яка є вищою від ККМ, на значному концентраційному інтервалі ЛСН. І тільки тоді, коли концентрація ЛСН у бінарних розчинах суттєво зростає, оптична густина стрімко збільшується. За цією схемою формування надмолекулярних утворень найсприятливіші умови для їхнього розвитку виникають також за однакової концентрації обох ПАР, що підтверджено експериментально (див. рис. 1, крива 3).

За законами розсіювання світла оптична густина розчинів ПАР зростає зі збільшенням концентрації надмолекулярних утворень, їхнього об'єму та щільності. Оскільки щільність надмолекулярних утворень за умов дослідження найменше змінюється і найменше впливає на оптичну густину розчинів, то її можна вважати практично незмінною.

Щодо концентрації надмолекулярних утворень та їхнього об'єму, то за залежністю максимальної оптичної густини розчинів від концентрації ЛСН можна стверджувати, що за низьких концентрацій ЛСН (до 0,5 ммоль/л) оптична густина розчинів, головню, зумовлена зростанням об'єму надмолекулярних утворень, бо кут нахилу кривої найбільший, а зі збільшенням концентрації ПАР понад 0,5 ммоль/л визначальним є вплив їхньої концентрації (рис. 3).

Потенціометричні та кондуктометричні дослідження бінарних розчинів цих ПАР підтверджують запропоновані схеми формування надмолекулярних утворень.

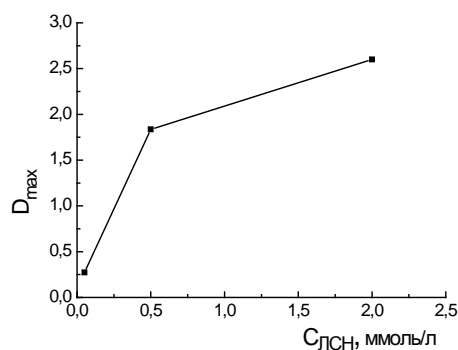


Рис. 3. Залежність максимальної оптичної густини бінарних розчинів ЛСН і БТХ від концентрації ЛСН

Потенціометричні вимірювання індивідуальних розчинів ПАР засвідчили, що в діапазоні досліджуваних концентрацій рН середовища мало змінюється і є в межах для ЛСН – 5,5–5,7, а для БТХ – 5,7–5,8. Аналіз залежностей рН середовища бінарних та індивідуальних розчинів ПАР підтверджує запропоновані схеми взаємодії ЛСН і БТХ, а саме: залежність різниці рН бінарних розчинів та індивідуальних розчинів ЛСН від концентрації ЛСН має максимум, положення якого збігається з максимумами на залежності оптичної густини (рис. 4).

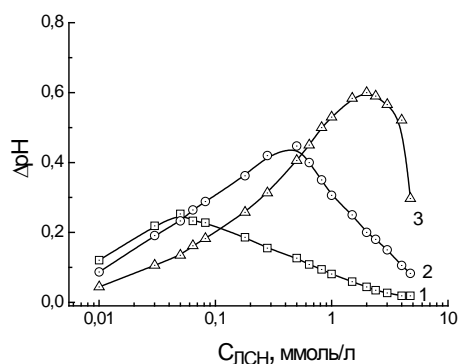


Рис. 4. Залежність різниці рН бінарних розчинів ЛСН і БТХ та індивідуального розчину ЛСН від концентрації ЛСН для різних концентрацій БТХ. Позначення ті ж, що й на рис. 1

Характер таких залежностей можна пояснити тим, що до максимумів на цих залежностях концентрація БТХ перевищує концентрацію ЛСН і за цих умов можуть виникати надмолекулярні утворення, які мають у складі більше молекул БТХ, ніж ЛСН. БТХ утворений слабкою основою та сильною кислотою, тому внаслідок процесу гідролізу індивідуальних молекул БТХ можлива конденсація йонів гідроксилу на амонійній групі атомів. Виникнення надмолекулярних утворень, зумовлених кулонівською та гідروفобною взаємодіями, може сприяти зменшенню гідролізу молекул БТХ та збільшенню рН бінарних розчинів. Після максимумів на цих залежностях у бінарних розчинах переважає концентрація ЛСН, тому з її збільшенням рН бінарних розчинів поступово наближається до рН індивідуальних розчинів ЛСН.

Кондуктометричні дослідження індивідуальних і бінарних розчинів ЛСН та БТХ засвідчили, що збільшення їхньої концентрації в розчинах зумовлює зростання питомої електропровідності, однак характер зростання питомої електропровідності бінарних розчинів залежить від співвідношення процесів взаємодії компонентів системи: за схемою парної взаємодії молекул ПАР (див. рис. 2, *а*) та схемою взаємодії міцел однієї ПАР з молекулами іншої (див. рис. 2, *б*). Для концентрацій БТХ, менших від ККМ, експериментально знайдена питома електропровідність бінарних розчинів κ_e перевищує суму питомих електропровідностей індивідуальних розчинів, тобто теоретично розраховану κ_p , а для концентрацій БТХ, більших від ККМ, навпаки, стає меншою (рис. 5).

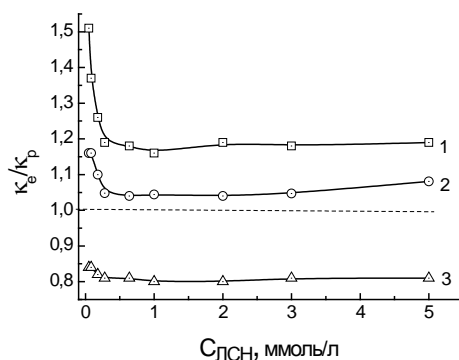


Рис. 5. Залежність відношення експериментально знайденої питомої електропровідності бінарних розчинів ЛСН і БТХ κ_e до теоретично розрахованої κ_p від концентрації ЛСН для різних концентрацій БТХ. Позначення ті ж, що й на рис. 1

Це підтверджує припущення про зміну взаємодії в досліджених системах і перехід від парної взаємодії молекул ПАР для концентрацій, менших від ККМ, до взаємодії міцел однієї ПАР з молекулами іншої у разі, якщо концентрація однієї з них стає вищою від ККМ.

Еквівалентна електропровідність бінарних розчинів досліджених ПАР зі збільшенням концентрації ЛСН зменшується і для концентрацій, понад 1 ммоль/л практично не залежить від вмісту БТХ (рис. 6).

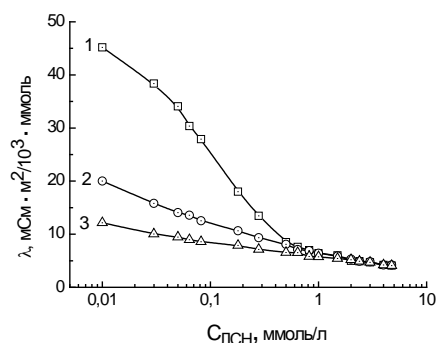


Рис. 6. Залежність еквівалентної електропровідності бінарних розчинів ЛСН і БТХ від концентрації ЛСН для різних концентрацій БТХ. Позначення ті ж, що й на рис. 1

Оскільки еквівалентна електропровідність розчинів характеризує рухливість носіїв заряду в електричному полі, то зі збільшенням концентрації обох ПАР їхня рухливість поступово зменшується, що свідчить про неперервність процесів формування надмолекулярних утворень за обома схемами (див. рис. 2).

Отже, у бінарних розчинах протилежно заряджених ПАР асоціативні та агрегативні процеси зумовлені як кулонівською взаємодією заряджених частин молекул, так і гідрофобною взаємодією вуглеводневих хвостів цих молекул. У розчинах, у яких концентрації ПАР менші від ККМ, вони відбуваються за схемою парної взаємодії, а у випадку концентрацій ПАР, більших від ККМ, головню, зумовлені взаємодією за участю міцел однієї з ПАР із молекулами іншої та подальшим почерговим формування бішарів із молекул обох ПАР. Найсприятливіші умови для формування надмолекулярних утворень виникають за однакової концентрації обох ПАР.

1. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
2. *Холмберг К., Йенссон Б., Кренберг Б.* и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
3. *Tadros T.F.* Applied Surfactants: Principles and Applications. N.Y.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. 437 p.
4. *Лазарев В.В., Хатмуллина М.Т., Рябчук О.В.* и др. Структура ассоциатов в водных растворах тетраметилмочевины по данным спектроскопии комбинированного рассеивания // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 69–74.
5. *Архипов В.П., Идиятуллин З.М.* Связывание молекул растворителя мицеллами ионогенных поверхностно-активных веществ // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 150–154.
6. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* Гидратация неэлектролитов в бинарных водных растворах // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1876–1881.

7. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007.
8. Федущинська Л., Яремко З., Бурка О. та ін. Вплив рН та іонної сили на асоціативні процеси у водних розчинах ПАВ // Вопросы химии и хим. технологии. 2010. № 4. С. 157–160.
9. Тугай А.В., Загордонский В.П. Закономерности ассоциации полиметакриловой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1039–1045.

THE INTERMOLECULAR INTERACTION OF SODIUM LAURETH SULFATE WITH BENZETONIUM CHLORIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

O. Burka, Z. Yaremko, L. Fedushynska, M. Soltys

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

Based on the concentration dependence of pH, optical density, conductivity of water binary solutions of sodium laureth sulfate and benzethonium chloride the role of the Coulomb and hydrophobic interactions in the development of associative and aggregative processes it was explained. It is shown that in the case of oppositely charged surfactants with a concentration less than the critical concentration of micelle formation, these interactions reinforce each other and contribute to the development of associative and aggregative processes in the scheme of the pair interaction. For concentrations of surfactants above the critical micelle concentration, aggregative behavior is caused mainly by the interaction with one of the micelles of the surfactant molecules with each other and then by successive formation of bilayers of molecules of both surfactants.

Key words: Coulomb interaction, hydrophobic interaction, association, aggregation, binary solutions, sodium laureth sulfate, benzethonium chloride.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАУРЕТСУЛЬФАТА НАТРИЯ С БЕНЗЕТОНИЙ ХЛОРИДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. Бурка, З. Яремко, Л. Федущинская, М. Солтыс

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: zyaremko@franko.lviv.ua*

На основании концентрационных зависимостей рН среды, оптической плотности, удельной электропроводности водных бинарных растворов лауретсульфата натрия и бензетоний хлорида выяснено роль кулоновского и гидрофобного взаимодействий в развитии ассоциативных и агрегативных процессов. Показано, что в случае противоположно

заряженных поверхностно-активных веществ с концентрацией, меньшей критической концентрации мицеллообразования, эти взаимодействия усиливают друг друга и способствуют развитию ассоциативных и агрегативных процессов в системе по схеме парного взаимодействия. Для концентраций поверхностно-активных веществ, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования, агрегативные процессы обусловлены, главным образом, взаимодействием с участием мицелл одного поверхностно-активного вещества с молекулами другого и последующим поочередным формированием бислоев из молекул обоих поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: кулоновское взаимодействие, гидрофобное взаимодействие, ассоциация, агрегация, бинарные растворы, лауретсульфат натрия, бензетоний хлорид.

Стаття надійшла до редколегії 03.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012