

УДК 544.353.3

ВПЛИВ АСОЦІАТИВНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНЕВІ ТА ОБ'ЄМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Р. Петришин, З. Яремко, М. Солтис, В. Гурман

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: petryshyn_roman@list.ru*

Досліджено асоціативні процеси у водних розчинах сумішей двох промислових поверхнево-активних речовин – аніонної натрій лауретсульфату та неіонної діетаноламід жирних кислот кокосової олії, та описано вплив міжмолекулярної взаємодії на поверхневий натяг та оптичну густину їхніх водних розчинів. З'ясовано, що поверхневий натяг цих бінарних розчинів залежить від розвитку асоціативних процесів як у поверхневих шарах, так і в об'ємній фазі, а оптична густина – від природи поверхнево-активної речовини, на основі якої формуються надмолекулярні утворення.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, асоціація, надмолекулярні утворення, лауретсульфат натрію, діетаноламід жирних кислот кокосової олії.

Останнім часом особливо широкого застосування набули водні композиції на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) та їхніх сумішей. Характерною особливістю цих систем є перебіг у них процесів самоасоціації та асоціації, які супроводжуються формуванням міжмолекулярних комплексів, структура та властивості яких визначають поведінку системи. Незважаючи на значний інтерес, який виявляють до вивчення та застосування цих систем, питання механізму асоціативних процесів, які відбуваються в розчинах ПАР, структури та складу міжмолекулярних асоціатів, а також їхнього впливу на процеси на межі поділу фаз ще далеко не з'ясоване [1, 2].

Особливо цікаві дослідження властивостей водних розчинів сумішей ПАР, зокрема, аніонних–неіонних [3–8], катіонних–неіонних [9–14]. Це зумовлене перш за все тим, що сьогодні однокомпонентні системи використовують зрідка, крім того, у водних розчинах двох ПАР досить часто спостерігають значно різкіші зміни фізико-хімічних властивостей порівняно з властивостями розчинів на основі окремих складових. Така неідеальна поведінка систем може бути пов'язана з притяганням (синергізмом) [15–17] чи відштовхуванням (антагонізмом) [18] між молекулами ПАР різної природи, що цікаве з теоретичного погляду і також може бути використане в практичних цілях. Головними рушійними силами такої взаємодії виступають електростатичне притягання (у випадку взаємодії між протилежно зарядженими складовими), формування водневих зв'язків та гідрофобна взаємодія [19, 20].

Перебіг асоціативних процесів впливає на весь комплекс фізико-хімічних властивостей таких систем і відкриває широкі можливості для регулювання їхніх властивостей.

У цій праці обговорено результати дослідження процесів самоасоціації та асоціації у водних розчинах, які відбуваються в системі неіонна ПАР–аніонна ПАР.

У дослідженнях використано:

- аніонну ПАР – натрій лауретсульфат $R(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSO}_3\text{Na}$, де $R = \text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{14}$, з вмістом активної речовини 70–73 % (Emal-270D);
- неіонну ПАР – діетаноламід жирних кислот кокосової олії, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ з вмістом основної речовини – 98 % (Амінол);
- бідистильовану воду з питомою електропровідністю до 0,25 мСм/м.

Вихідні 0,02 М розчини поверхнево-активних речовин готували розчиненням відповідної наважки ПАР у бідистильованій воді. Бінарні системи готували змішуванням водних розчинів ПАР відповідної концентрації з додаванням необхідної кількості бідистильованої води. Готуючи розчини сумішей ПАР, дотримувалися такого порядку змішування розчинів: (Emal-270D+H₂O)+(H₂O)+(амінол+H₂O). Усталення рівноваги в системі забезпечували витриманням розчинів сумішей ПАР за кімнатної температури впродовж 3 год. Поверхневий натяг розчинів вимірювали, використовуючи метод Ребіндера, на установці з похилим манометром за максимального тиску повітря в бульбашці. Для визначення зміни об'ємних властивостей водних розчинів ПАР та їхніх сумішей вимірювали оптичну густину концентраційним фотоколориметром КФК-3. Дослідження проводили за температури 25 °С. Точність вимірювань поверхневого натягу дорівнювала ± 1 мН/м, а оптичної густини – 0,005.

Характерною особливістю систем на основі сумішей ПАР є формування як надмолекулярних на основі окремої ПАР, так і міжмолекулярних утворень за участі молекул обох ПАР, тобто перебіг процесів самоасоціації та асоціації. Оскільки такі процеси відбуваються як в об'ємній фазі, так і в поверхневому шарі на межі розчин–повітря, то вони суттєво впливають на поверхневий натяг розчинів та їхню оптичну густину.

Залежності поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ПАР від їхньої концентрації мають типовий вигляд (рис. 1).

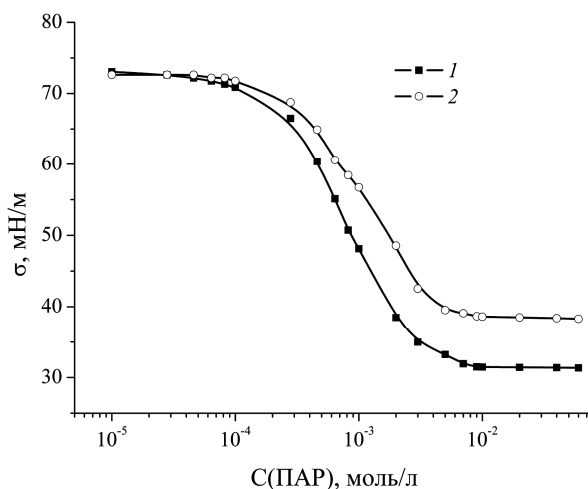


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу водних розчинів ПАР від їхньої концентрації: 1 – Амінол, 2 – Emal-270D

Як відомо [1, 2], значення поверхневого натягу водних розчинів ПАР залежить як від довжини вуглеводного ланцюга, так і від щільності їхнього розміщення в поверхневому шарі. Оскільки обидві ПАР мають приблизно однакову довжину вуглеводного ланцюга, то відмінності між цими залежностями можна пояснити різною щільністю розміщення молекул ПАР у поверхневому шарі. Справді, для іонної ПАР Emal-270D можна очікувати, що щільність розміщення молекул у поверхневому шарі буде нижчою від щільності для неіонної ПАР амінолу, оскільки наявність негативного заряду на її молекулах зумовлює їхнє відштовхування. Експериментальні результати підтверджують це теоретичне передбачення. Критичні концентрації міцелоутворення, знайдені за ізотермами поверхневого натягу, дорівнюють $2,2 \cdot 10^{-3}$ і $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л для неіонної ПАР амінолу та аніонної ПАР Emal-270D, відповідно.

На рис. 2 показані ізотерми поверхневого натягу водних розчинів сумішей амінолу з Emal-270D. Для більшої наочності ізотерми $\sigma = f(C_{\text{Амінол}})$ наведені в напівлогарифмічних координатах у такому діапазоні концентрацій: амінолу – від $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Emal-270D – від 0 до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Залежності поверхневого натягу бінарних сумішей значно відрізняються від ізотерм для окремих компонентів.

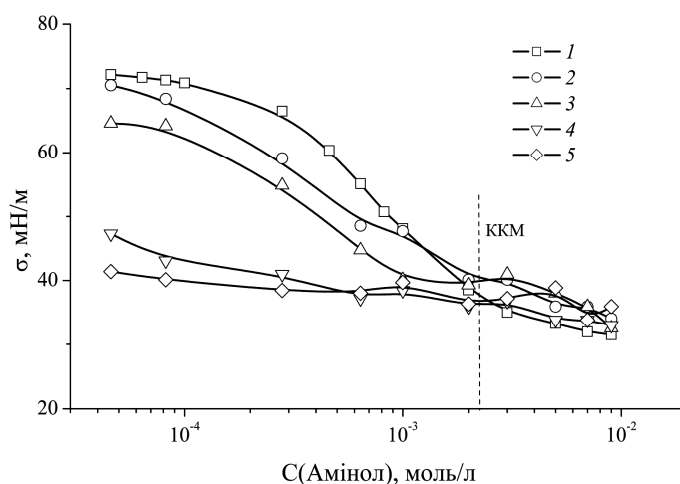


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу водних розчинів бінарних сумішей амінолу з Emal-270D від концентрації амінолу для різного вмісту аніонної ПАР, моль/л: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1 \cdot 10^{-2}$

Збільшення концентрації обох ПАР зумовлює зменшення поверхневого натягу їхніх водних бінарних розчинів, однак адитивно не виявлено (див. таблицю). Таке відхилення від адитивності можна пояснити утворенням змішаних надмолекулярних утворень як в об'ємній фазі, так і у поверхневому шарі.

Аналіз залежностей відхилень експериментальних значень поверхневого натягу від розрахованих теоретично $\Delta\sigma = \sigma_{\text{екс}} - \sigma_{\text{роз}}$ від концентрації неіонної ПАР амінолу свідчить про наявність на них мінімумів за концентрацій іонної ПАР Emal-270D менше за ККМ, а за концентрацій цієї ПАР $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, понад ККМ, відхилень майже нема (рис. 3).

Експериментальні та розраховані за правилом адитивності* значення поверхневого натягу бінарних систем Амінол–Emal-270D, мН/м

$C_{\text{Амінол}}, \text{M}$	Амінол+ 10^{-5} M Emal-270D		Амінол+ 10^{-4} M Emal-270D		Амінол+ 10^{-3} M Emal-270D		Амінол+ 10^{-2} M Emal-270D	
	$\sigma_{\text{екс.}}$	$\sigma_{\text{роз.}}$	$\sigma_{\text{екс.}}$	$\sigma_{\text{роз.}}$	$\sigma_{\text{екс.}}$	$\sigma_{\text{роз.}}$	$\sigma_{\text{екс.}}$	$\sigma_{\text{роз.}}$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	70,5	72,2	64,6	71,8	47,2	57,3	41,38	38,75
$8,2 \cdot 10^{-5}$	68,4	71,4	64,1	71,5	43,0	57,8	40,11	38,87
$2,8 \cdot 10^{-4}$	59,1	66,7	54,8	67,8	40,9	58,8	38,43	39,36
$6,4 \cdot 10^{-4}$	48,5	55,3	44,7	57,3	37,1	56,1	38,00	39,59
$1,0 \cdot 10^{-3}$	47,7	48,3	40,1	50,2	38,4	52,4	39,69	39,47
0,002	40,1	38,6	39,2	40,0	35,8	44,6	36,31	38,58
0,003	36,3	35,1	38,9	36,1	36,7	40,4	37,16	37,77
0,005	35,8	33,3	38	33,9	33,7	37,1	38,85	36,81
0,007	35,8	31,9	35,8	32,4	33,7	35,0	33,78	35,85
0,009	34	31,5	32,5	31,9	32,9	34,0	35,89	35,23

*Правило адитивності: $\sigma_{\text{роз.}} = x_{\text{Амінол}}\sigma_{\text{Амінол}} + x_{\text{Emal-270D}}\sigma_{\text{Emal-270D}}$, де x – молярна частка компонента в суміші.

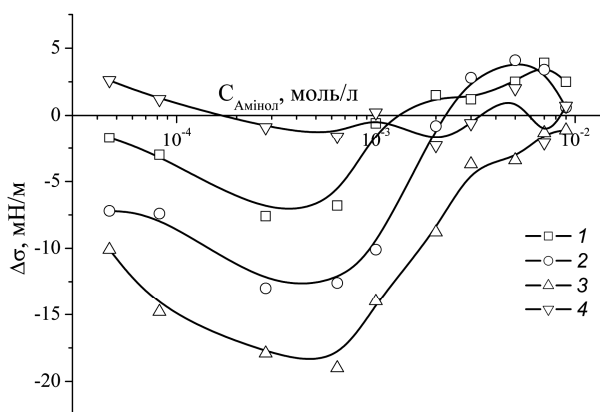


Рис. 3. Залежність різниці експериментально виміряного та розрахованого поверхневого натягу водних розчинів бінарних сумішей амінолу з Emal-270D від концентрації амінолу для різного вмісту аніонної ПАВ, моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-5}$; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-2}$

Наявність мінімуму на будь-якій залежності є ознакою впливу принаймні двох чинників, дія яких має протилежний ефект. Збільшення відхилень $\Delta\sigma$ за низьких концентрацій амінолу до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л і концентрацій Emal-270D до ККМ зумовлена утворенням у поверхневому шарі міжмолекулярних асоціатів та збільшенням щільності вуглеводневих ланцюгів, що приводить до інтенсивнішої зміни поверхневого натягу. За концентрацій амінолу понад $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відхилення $\Delta\sigma$ зменшуються. Таке зменшення можна пояснити зменшенням кількості міжмолекулярних асоціатів у поверхневому шарі через інтенсивне формування надмолекулярних утворень змішаного типу (амінол + Emal-270D) в об'ємній фазі.

Характерно, що утворення таких змішаних міцел в об'ємній фазі починається за концентрацій амінолу, нижчих від ККМ індивідуального амінолу. Таке припущення підтвержене залежностями оптичної густини водних розчинів сумішей цих ПАР від їхніх концентрацій (рис. 4). Як бачимо з рис. 4, за низьких концентрацій Emal-270D, менших від ККМ, мутність бінарних розчинів починається за нижчих концентрацій амінолу, а за високих його концентрацій є інтенсивнішою порівняно з водним розчином індивідуальної ПАР. Цей факт підтверджує припущення, що молекули іонної ПАР Emal-270D сприяють перебігу асоціативних процесів у об'ємній фазі.

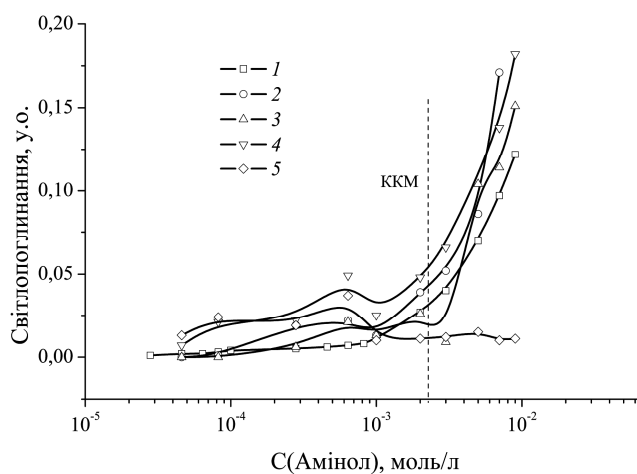


Рис. 4. Залежність світлопоглинання бінарних сумішей амінолу з Emal-270D від концентрації амінолу для різного вмісту аніонної ПАР. Позначення ті ж, що й на рис. 2

Іншу картину спостерігають за концентрацій Emal-270D, більших від ККМ, а саме і для концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л відхилення $\Delta\sigma$ від адитивності майже нема (див. рис. 3), а мутність бінарних розчинів за концентрацій амінолу, вищих від ККМ, є незначною (див. рис. 4). Такі зміни можна пояснити тим, що за низьких концентрацій Emal-270D змішані надмолекулярні утворення формувалися на основі надмолекулярних утворень амінолу, а за його високих концентрацій, вищих від ККМ, – на основі власних надмолекулярних утворень. Оскільки водні розчини індивідуальної ПАР Emal-270D у досліджуваному діапазоні концентрацій були оптично прозорими, то таке припущення є досить вірогідним. Мутність дисперсних систем, а саме – розчинів ПАР, зумовлена принаймні трьома чинниками: кількістю надмолекулярних утворень, їхнім розмірами та щільністю. Така кількість чинників та їхній взаємозв'язок ускладнюють подальший аналіз та потребують додаткових експериментальних досліджень.

Отже, фізико-хімічні властивості водних розчинів сумішей ПАР залежать не тільки від природи та вмісту складників, а й від співвідношення процесів міжмолекулярної взаємодії між ними як в об'ємній фазі, так і у поверхневих шарах.

1. *Tadros T.F.* Applied Surfactants: Principles and Applications. N.Y.: Wiley-VCH, 2006.
2. *Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.* Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. N.Y.: Wiley-VCH, 2002.
3. *Matsubara H., Muroi S., Kameda M., Ikeda N.* Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle. 3. Sodium Dodecyl Sulfate and Tetraethylene Glycol Monoethyl Ether // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. P. 7752–7757.
4. *Hou Z., Li Z., Wang H.* The interaction of sodium dodecyl sulfonate and petroleum sulfonate with nonionic surfactants (Triton X-100, Triton X-114) // *Colloids Surf. A*. 2000. Vol. 166. P. 243–249.
5. *Goloub T.P., Pugh R.J., Zhmud B.V.* Micellar Interactions in Nonionic/Ionic Mixed Surfactant Systems // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2000. Vol. 229. P. 72–81.
6. *Zakharova L. Ya. Valeeva F.G., Ibragimova A.R., Zakharov V. M.* Properties of a Sodium Dodecyl Sulfate–Brij 35 Binary Micellar System and Their Effect on the Alkaline Hydrolysis of *O*-Ethyl-*O*-*p*-nitrophenylchloromethylphosphonate // *Colloid J.* 2007. Vol. 69. P. 718–725.
7. *Joshi T., Mata J., Bahadur P.* Micellization and interaction of anionic and nonionic mixed surfactant systems in water // *Colloids Surf. A*. 2005. Vol. 260. P. 209–215.
8. *Fan Y., Cao M., Yuan G., Wang Y., Yan H., Han C.* Aggregation behavior in mixed system of double-chained anionic surfactant with single-chained nonionic surfactant in aqueous solution // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2006. Vol. 299. P. 928–937.
9. *Gharibi H., Razavizadeh B.M., Hashemianzaheh M.* New approach for the studies of physicochemical parameters of interaction of Triton X-100 with cationic surfactants // *Colloids Surf. A*. 2000. Vol. 174. P. 375–386.
10. *Soboleva O.A. Badun G.A., Summ B.D.* Colloidal Properties of Binary Mixtures of a Nonionic Surfactant and Monomeric or Gemini Cationic Surfactants // *Colloid J.* 2006. Vol. 68. P. 255–263.
11. *Wydro P., Paluch M.* The miscibility of dodecyltrihydroxyethylammonium bromide with cationic, nonionic and anionic surfactants in mixed monolayers and micelles // *Colloids Surf. A*. 2009. Vol. 348. P. 70–75.
12. *Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D.* Surface and Bulk Properties of Aqueous Binary Mixtures of Pluronic F68 and Low-Molecular-Weight Cationic Surfactants: 1. Surface Tension and Association in Aqueous Solutions // *Colloid J.* 2008. Vol. 70. P. 138–143.
13. *Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D.* Surface and Bulk Properties of Aqueous Binary Mixtures of Pluronic F68 and Low-Molecular-Weight Cationic Surfactants: 2. Wetting and Modifying Effects of Mixed Solutions // *Colloid J.* 2008. Vol. 70. P. 144–147.
14. *Shivaji S.K., Rodgers C., Palepu R.M., Rakshit A.K.* Studies of mixed surfactant solutions of cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactant C₁₂E₆ in aqueous medium // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2003. Vol. 268. P. 482–488.
15. *Bergstrom M., Eriksson J.C.* Theoretical Analysis of Synergistic Effects in Mixed Surfactant Systems // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 7173–7181.
16. *Rosen M., Zhou Q.* Surfactant-Surfactant Interactions in Mixed Monolayer and Mixed Micelle Formation / M. J. Rosen, Q. Zhou // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. P. 3532–3537.
17. *Rosen M.J.* Synergism in mixtures containing zwitterionic surfactants // *Langmuir*. 1991. Vol. 7. P. 885–888.
18. *Sarmoria C., Puvada S., Blahkschtein D.* Prediction of critical micelle concentrations of nonideal binary surfactant mixtures // *Langmuir*. 1992. Vol. 8. P. 2683–2690.

19. *Плетнев М.О.* О природе взаимодействия в растворах смесей неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ// Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 184–187.
20. *Jurašin D., Habuš I., Filipović-Vinceković N.* Role of the alkyl chain number and head groups location on surfactants self-assembly in aqueous solutions // Colloids Surf. A. 2010. Vol. 368. P. 119–128.

THE INFLUENCE OF ASSOCIATION PROCESSES ON THE SURFACE AND BULK PROPERTIES OF AQUEOUS BINARY SOLUTIONS OF SURFACTANTS

R. Petryshyn, Z. Yaremko, M. Soltys, V. Gurman

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: petryshyn_roman@list.ru*

The association processes in aqueous solutions of mixtures of two industry surfactants, namely anionic lauretsulfate and diethanolamide of coconut oil aliphatic acids, were investigated; besides the influence of intermolecular interaction upon their surface tension and optical density of solutions were shown. Surface tension of these binary solutions depends on the development of the association processes not only in the surface layers but also in the bulk phase whereas the optical density is dependent on the nature of a surfactant on the basis of which permolecular associates are formed.

Key words: surfactants, association, sodium lauretsulfate, diethanolamide of coconut oil aliphatic acids.

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Р. Петришин, З. Яремко, Н. Солтыс, В. Гурман

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: petryshyn_roman@list.ru*

Исследовано ассоциативные процессы в водных растворах смесей двух промышленных поверхностно-активных веществ – анионного натрий лауретсульфата и неионного диэтанол-амида жирных кислот кокосового масла – и показано влияние межмолекулярного взаимодействия на поверхностное натяжение и оптическую плотность их водных растворов. Установлено, что поверхностное натяжение этих бинарных растворов зависит от развития ассоциативных процессов как в поверхностных слоях, так и в объемной фазе, а оптическая плотность – от природы поверхностно-активного вещества, на основании которого формируются сверхмолекулярные образования.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, ассоциация, сверхмолекулярные образования, лауретсульфат натрия, диэтаноламид жирных кислот кокосового масла.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011