

УДК 544.344.015.22

## МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ У ВОДНИХ БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР–ПОЛІМЕТАКРИЛОВА КИСЛОТА

О. Бурка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: oleg\_11061979@ukr.net*

Досліджено поверхневі властивості змішаних водних розчинів неіоногенної ПАР нонілфеноксиполі(стокс)етанолу (НФОПЕЕ), аніоногенної ПАР лауретсульфату натрію (ЛСН), катіоногенної ПАР N-алкіл-1,3-пропандіаміну (АПДА) з аніонним поліелектролітом синтетичного походження – поліметакриловою кислотою (ПМАК). Збільшення концентрації ПАР (НФОПЕЕ і ЛСН, відповідно) супроводжується пониженням поверхневого натягу суміші, що свідчить про синергізм взаємного впливу компонентів на поверхневі властивості бінарного розчину. Однак у змішаних водних розчинах АПДА–ПМАК за додавання поліелектроліту простежується вже не пониження, а зростання поверхневого натягу, яке може бути спричинене пониженням ефективної об'ємної концентрації катіоногенної ПАР АПДА внаслідок зв'язування у нерозчинні у воді міжмолекулярні гідрофобні асоціати.

*Ключові слова:* коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії, поверхнева активність, критична концентрація міцелоутворення, мікрофазове розшарування, атракційні ефекти.

Теоретичним підґрунтям під час аналізу процесів міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах поверхнево-активних речовин слугує теорія регулярних розчинів [1]. У рамках моделі Рубінга–Розена [2–4] природу і силу міжмолекулярної взаємодії у досліджуваних розчинах ПАР можна оцінити за допомогою параметра міжмолекулярної взаємодії  $\beta$ , який є мірою відхилення розчину від ідеальності. Значення  $\beta < 0$  свідчить про наявність атракційної (асоціативної) взаємодії між молекулами різних ПАР, а при  $\beta > 0$  переважає вплив сил відштовхування. При  $\beta \approx 0$  можна стверджувати про ідеальність поведінки між компонентами в розчині. Для бінарних сумішей ПМАК–ПАР значна роль за формування міжмолекулярних комплексів (асоціатів) належить гідрофобним взаємодіям неполярних вуглеводневих радикалів [2, 5–8] і наявності водневих зв'язків. Також для таких систем характерне явище синергізму, що характеризується посиленням взаємного впливу компонентів на поверхневі та об'ємні властивості змішаних розчинів. Термодинамічний аналіз взаємодії у розчинах ПАР–ПМАК свідчить про ентропійну природу [9, 10] синергетичного ефекту, що значною мірою залежить від природи кінцевих функціональних груп та від довжини вуглеводневого радикала [6, 10, 11].

Розглянемо поверхневі властивості водних розчинів неіоногенної ПАР нонілфеноксиполі(етокси)етанолу (Triton N-57, НФОПЕЕ, вміст основної речовини –

100%, молекулярна маса – 440 г/моль), аніоногенної ПАР лауретсульфату натрію (Emal-270D, ЛСН, вміст основної речовини – 75%, молекулярна маса – 404 г/моль), катионогенної ПАР N-алкіл-1,3-пропандіаміну  $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_3NH_2$ , де  $n = 10-18$  (Dinogam, АПДА, вміст основної речовини – 97%, молекулярна маса – 270 г/моль) та аніонного поліелектроліту синтетичного походження – поліметакрилової кислоти (ПМАК, молекулярна маса  $\approx 35\ 000$ ).

Досліджувані системи готували шляхом змішування розчинів вихідних ПАР певної концентрації. Усі розчини виготовляли на бідистильованій воді з питомою електропровідністю не більше 0,25 мСм/м. Для досягнення рівноважного стану приготовлені розчини витримували за кімнатної температури впродовж 24 год.

Вимірювання поверхневого натягу проводили методом максимального тиску в бульбашці за температури 25 °С за методикою [12]. Для визначення поверхневого натягу використовують відносний метод. Для цього знаходять сталу капіляра (чарунки)  $k$ , яку визначають за значенням максимального тиску  $p_{H_2O}$  і поверхневого натягу  $\sigma_{H_2O}$ :

$$k = \frac{\sigma_{H_2O}}{p_{H_2O}}, \quad (1)$$

де  $\sigma_{H_2O}$  – поверхневий натяг води, взятий із довідника за температури досліджу;  $p_{H_2O}$  – висота манометричної рідини похилого манометра.

Вимірявши  $p_{\max}$  для досліджуваного розчину, розраховують значення поверхневого натягу за формулою

$$\sigma_x = k \cdot p_{\max}. \quad (2)$$

Отримані залежності поверхневого натягу (рис. 1) водних розчинів індивідуальних ПАР є типовими для мицелюотворюючих сурфактантів. Ці залежності характеризуються наявністю перехідної прямолінійної ділянки та досягненням стану насичення в околі мицелярних концентрацій. Критичні концентрації мицелютворення (ККМ), знайдені із залежностей ізотерм поверхневого натягу методом дотичних, подано в табл. 1. Для досліджених поверхнево-активних речовин найменше значення поверхневого натягу досягнуто для неіоногенної НФОПЕЕ, яке становить  $\sigma_{\min} = 31$  мН/м;  $\sigma_{\min}$  для АПДА і ЛСН становить 45 і 38 мН/м, відповідно. Прямолінійні перехідні ділянки на ізотермах мають різний кут нахилу, і така відмінність свідчить про різну поверхневу активність вищезгаданих речовин.

Одним із важливих параметрів поверхневої активності розчинів ПАР є поверхневий надлишок  $\Gamma^\sigma$  на межі поділу фаз рідина–газ. Для знаходження  $\Gamma^\sigma$  використовують класичне рівняння адсорбції Гібса:

$$\Gamma^\sigma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{1}{2,303RT} \frac{d\sigma}{d \lg C}, \quad (3)$$

де значення похідної  $\frac{d\sigma}{d \lg C}$  визначали графічно як тангенс кута нахилу перехідної

ділянки ізотерми поверхневого натягу в координатах  $\sigma - \lg C$ .

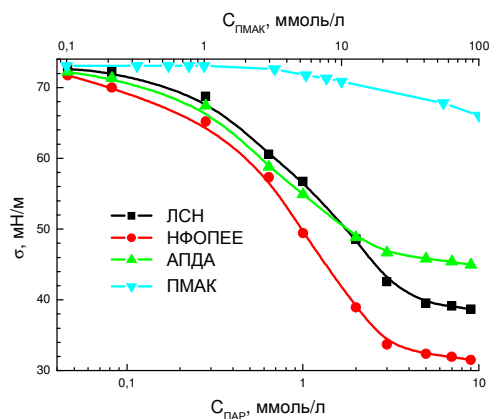


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу індивідуальних водних розчинів ПАР і поліелектроліту ПМАК

Чисельні значення поверхневого надлишку  $\Gamma^\sigma$  для досліджених ПАР наведено в табл. 1.

Таблиця 1

ККМ, адсорбція, мінімальна площа, стандартна вільна енергія адсорбції індивідуальних ПАР

ПАР	ККМ, ммоль/л	$\Gamma_{\max}^\sigma \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$\Delta G_{\text{адс}}^0$ , кДж/моль
ЛСН	3,84	4,715	0,352	-30,27
АПДА	2,50	3,786	0,438	-30,54
НФОПЕЕ	2,77	6,168	0,269	-31,28

Розрахунки проведено для перехідної ділянки ізотерми поверхневого натягу, коли  $\frac{d\sigma}{d \lg C} \Rightarrow \max$ .  $\Gamma^\sigma$  у цьому випадку є максимальним і є мірою адсорбційної ефективності речовини та характеризує максимальне значення адсорбції. Така адсорбція відповідає формуванню рівноважного поверхневого адсорбційного шару зі щільно упакованих молекул адсорбованої речовини.

Також у табл. 1 наведено значення мінімальної площі  $S_0$  (нм<sup>2</sup>), яку займає молекула в адсорбційному шарі на межі розчин-повітря. Значення  $S_0$  можна знайти із виразу:

$$S_0 = \frac{10^{18}}{\Gamma_{\max}^\sigma \cdot N_A} \tag{4}$$

З даних табл. 1 можна зробити висновок, що найбільшою величиною поверхневого надлишку та найменшим значенням площі, яку займає молекула на межі розділу фаз, володіє неіоногенна НФОПЕЕ. Здатність речовини адсорбуватися на межі розділу описують також зміною термодинамічного потенціалу – стандартною вільною енергією адсорбції  $\Delta G_{\text{адс}}^0$ . На основі моделі локалізованої адсорбції для розрахунку  $\Delta G_{\text{адс}}^0$  можна використати рівняння (5) [13]:

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{C}{\omega} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right\}, \quad (5)$$

де  $\omega$  – число молів води в 1 літрі ( $\omega = 55,6$  моль/л);  $A$  – площа, яку займає молекула в адсорбційному шарі ( $m^2$ );  $A_0$  – так звана виключена площа, недоступна для адсорбції ( $m^2$ ).

У випадку якщо об'ємна концентрація ПАР, яка відповідає утворенню поверхневого шару, не більша  $10^{-2}$  моль/л, Розен і Аронсон [14] запропонували таке спрощене рівняння для знаходження  $\Delta G_{ads}^0$ :

$$\Delta G_{ads}^0 = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{C}{\omega} - N_A \cdot \pi \cdot A_m, \quad (6)$$

де  $A_m$  – площа, яку займає молекула ПАР на межі рідина–газ ( $m^2$ );  $\pi$  – поверхневий тиск ( $\pi = \sigma_0 - \sigma$ ) за концентрації  $C$ , за якої досягається  $A_m$ .

Знайдені за рівнянням Розена–Аронсона (6) значення  $\Delta G_{ads}^0$  для трьох досліджених індивідуальних ПАР подано в табл. 1. Обчислення проводили за умови формування насиченого поверхневого шару, де  $\Gamma^\sigma = \Gamma_{max}^\sigma$ ,  $C$  – критична концентрація міцелотворення (моль/л),  $A_m = S_0$ .

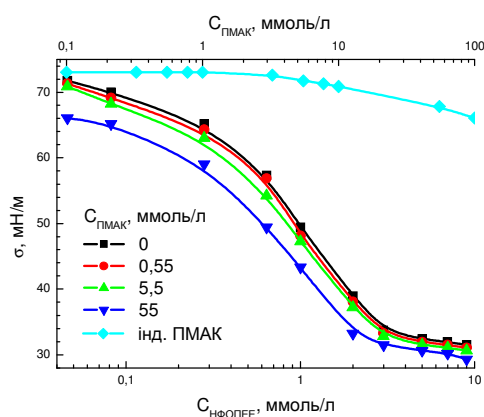


Рис. 2. Ізотерми поверхневого натягу водних бінарних розчинів НФОПЕЕ–ПМАК за сталих концентрацій ПМАК

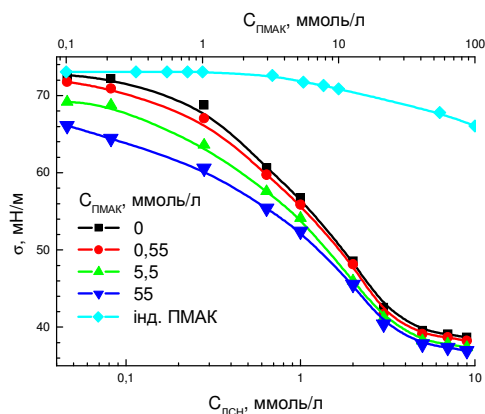


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу водних бінарних розчинів ЛСН–ПМАК за сталих концентрацій ПМАК

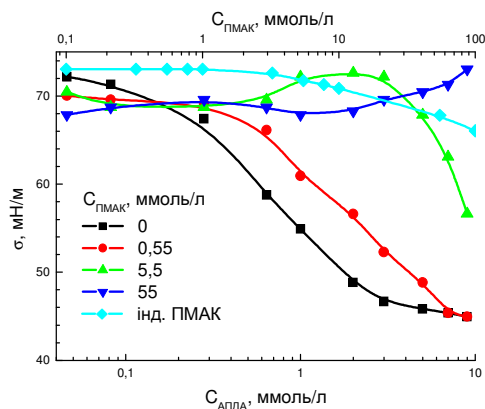


Рис. 4. Ізотерми поверхневого натягу водних бінарних розчинів АПДА–ПМАК за сталих концентрацій ПМАК

На рис. 2–4 зображено ізотерми поверхневого натягу бінарних розчинів НФОПЕЕ–ПМАК, ЛСН–ПМАК та АПДА–ПМАК за різних добавок ПМАК. Для порівняння на цих же рисунках наведено також ізотерми поверхневого натягу індивідуальних ПАР. Отримані залежності і дані табл. 3 для таких систем свідчать про те, що молярне співвідношення компонентів ПАР:ПМАК впливає на поверхневий натяг їхніх бінарних сумішей.

Зіставляючи ізотерми поверхневого натягу бінарних водних розчинів ПАР–ПМАК можна розрахувати чимало параметрів, які характеризують вплив природи і концентрації поліелектроліту на активність поверхнево-активного компонента (табл. 2).

Таблиця 2

Критична концентрація міцелотворення (ККМ), максимальна адсорбція ( $\Gamma_{\max}^{\sigma}$ ), мінімальна площа молекули ( $S_0$ ) і стандартна вільна енергія адсорбції ( $\Delta G_{\text{адс}}^0$ ) бінарних сумішей ПАР–ПМАК

Система	ККМ, ммоль/л	$\Gamma_{\max}^{\sigma} \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$\Delta G_{\text{адс}}^0$ , кДж/моль
ЛСН + Н <sub>2</sub> O	3,84	4,715	0,352	-30,27
ЛСН + 0,55 ммоль ПМАК	3,74	4,599	0,361	-30,62
ЛСН + 5,5 ммоль ПМАК	3,45	4,392	0,378	-31,19
ЛСН + 55 ммоль ПМАК	3,00	4,026	0,412	-32,39
АПДА + Н <sub>2</sub> O	2,50	3,786	0,438	-30,54
АПДА + 0,55 ммоль ПМАК	6,73	3,374	0,492	-30,02
АПДА + 5,5 ммоль ПМАК	–	–	–	–
АПДА + 55 ммоль ПМАК	–	–	–	–
НФОПЕЕ + Н <sub>2</sub> O	2,77	6,168	0,269	-31,28
НФОПЕЕ + 0,55 ммоль ПМАК	2,68	5,875	0,282	-30,93
НФОПЕЕ + 5,5 ммоль ПМАК	2,56	5,578	0,297	-31,51
НФОПЕЕ + 55 ммоль ПМАК	2,24	5,295	0,313	-32,42

З даних табл. 2 і рис. 2–3 бачимо, що збільшення вмісту ПАР (НФОПЕЕ і ЛСН, відповідно) спричиняє пониження поверхневого натягу суміші. Введення ПМАК у дані системи зумовлює посилення міжмолекулярної взаємодії і синергетичного ефекту між компонентами, внаслідок чого ізотерми поверхневого натягу зсуваються в область менших концентрацій.

Значну увагу привертають результати дослідження бінарної суміші катіоногенної АПДА з аніонним поліелектролітом – ПМАК (рис. 4). Ефект змішування водних розчинів протилежно заряджених поверхнево-активних речовин проявляється у мікрофазовому розмежуванні системи, опалесценції, а у випадку стехіометричного співвідношення компонентів – в інтенсивному помутнінні й утворенні осаду (рис. 5). Ці ефекти є чітким проявом міжмолекулярної взаємодії, рушійною силою якої є електростатична кооперація протилежно заряджених іонів, що відбувається за механізмом іонообмінної реакції [7, 15].

У бінарних розчинах АПДА–ПМАК на противагу НФОПЕЕ–ПМАК і ЛСН–ПМАК за збільшення вмісту ПМАК від 0,55 до 55 ммоль/л простежується вже не пониження, а зростання поверхневого натягу. Тут досліджувані суміші з вмістом ПМАК понад 5,5 ммоль/л характеризуються максимальною гетерогенізацією і, як наслідок, підвищення поверхневого натягу стосовно інших досліджуваних систем у цьому концентраційному співвідношенні може бути спричинене пониженням ефективної об'ємної концентрації катіоногенної ПАР АПДА внаслідок зв'язування у нерозчинні у воді міжмолекулярні гідрофобні асоціати. Однак зв'язування АПДА у цьому випадку може мати не лише іон-іонну, а й адсорбційну природу, пов'язану з адсорбцією індивідуальних ПАР на поверхні нерозчинних у воді асоціатів.

На основі вимірювання поверхневого натягу сумішей можна оцінити інтенсивність міжмолекулярної взаємодії між компонентами у вигляді кількісного параметра – коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії  $\beta^{\sigma}$ , який розраховуємо за рівнянням Рубінга–Розена [17]:

$$\beta^\sigma = -\frac{\ln\left[\frac{\alpha_1 \cdot C_{12}}{X_1^\sigma \cdot C_1^0}\right]}{(1 - X_1^\sigma)^2}, \quad (7)$$

де  $\alpha_1$  – мольна частка ПАР<sub>1</sub> у розчині;  $X_1^\sigma$  – мольна частка ПАР<sub>1</sub> у поверхневому шарі;  $C_1^0$  і  $C_{12}$  – молярна концентрація розчину ПАР<sub>1</sub> та бінарної суміші за заданого значення поверхневого натягу.

Параметр  $X_1^\sigma$  отримуємо з виразу:

$$\frac{(X_1^\sigma)^2 \cdot \ln\left[\frac{\alpha_1 \cdot C_{12}}{X_1^\sigma \cdot C_1^0}\right]}{(1 - X_1^\sigma)^2 \cdot \ln\left[\frac{(1 - \alpha_1) \cdot C_{12}}{(1 - X_1^\sigma) \cdot C_2^0}\right]} = 1, \quad (8)$$

у якому  $C_2^0$  – молярна концентрація розчину ПАР<sub>2</sub>. Рівняння (8) розв'язують відносно  $X_1^\sigma$  за допомогою ітераційної процедури.

У табл. 3 для систем НФОПЕЕ–ПМАК та ЛСН–ПМАК коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії  $\beta^\sigma < 0$  свідчить про чітко виражену асоціативну взаємодію між компонентами в адсорбційному шарі. Однак у системі АПДА–ПМАК за концентрацій ПМАК  $> 0,55$  ммоль/л коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії  $\beta^\sigma$  набуває додатних значень.

Таблиця 3

Коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії  $\beta^\sigma$  для систем НФОПЕЕ–ПМАК, ЛСН–ПМАК, АПДА–ПМАК

Система	$\sigma$ , мН/м		
	70	68	66
НФОПЕЕ + 0,55 ммоль ПМАК	-1,96	-3,26	-3,88
НФОПЕЕ + 5,5 ммоль ПМАК	-0,16	-1,58	-2,52
НФОПЕЕ + 55 ммоль ПМАК	-	-	-1,36
ЛСН + 0,55 ммоль ПМАК	-3,32	-3,96	-4,22
ЛСН + 5,5 ммоль ПМАК	-	-3,39	-3,97
ЛСН + 55 ммоль ПМАК	-	-	-2,04
АПДА + 0,55 ммоль ПМАК	-6,04	-5,81	+9,53
АПДА + 5,5 ммоль ПМАК	-0,97	+10,93	+12,07
АПДА + 55 ммоль ПМАК	+11,62	+15,97	-

Тут виникає ефект антагонізму, так як ізотерми поверхневого натягу (рис. 4) зміщені в сторону більш високих значень концентрацій і поверхневого натягу відносно індивідуальних АПДА і ПМАК. Проте антагонізм, де-факто, доводить, що взаємодія все ж таки відбувається, що чітко бачимо з наступного рисунка (рис. 5):



Рис. 5. Фотозображення змішаного розчину АПДА–ПМАК

Згідно з положеннями теорії регулярних розчинів [16, 17] значення  $\beta^\sigma > 0$  свідчить про відсутність синергетичного ефекту і наявність переважаючого впливу сил відштовхування між компонентами в системі. Для системи АПДА–ПМАК при  $C_{\text{ПМАК}} > 0,55$  ммоль/л є яскраво виражені атракційні ефекти з утворенням міжмолекулярних асоціатів. Очевидно, що причиною пониження поверхневої активності є інші чинники, які лежать поза межами ефекту міжмолекулярної взаємодії.

Однією з умов використання ТРР для знаходження коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії та оцінки наявності–відсутності синергетичного ефекту є відсутність фазового розшарування системи, тобто повна взаємна розчинність компонентів. Недотримання цієї умови для дослідження системи в концентраційній області, де простежуються фазові розділення і порушення в результаті цього концентраційного співвідношення АПДА:ПМАК у розчині, і є тим чинником, що обмежує застосування даних підходів до розрахунку  $\beta^\sigma$ .

Оскільки в системі АПДА–ПМАК унаслідок міжмолекулярної взаємодії є виражені процеси міжфазового розділення і перерозподіл компонентів між розчином і осадом, то очевидно, що умови конкретного застосування підходів Рубінга–Розена для оцінки коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії досліджуваної системи не використовують, внаслідок чого додатне значення  $\beta^\sigma$  не відображає істинної природи процесів взаємодій, що відбуваються в системі АПДА–ПМАК. Аналогічні проблеми оцінки коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії з іон-іонним співвідношенням розглянуто у багатьох публікаціях [4, 18].

Отже, на основі досліджень поверхневих властивостей водних бінарних розчинів аніоногенної ЛСН, неіоногенної НФОПЕЕ і поліелектроліту ПМАК виявлено, що збільшення концентрації ПАР спричиняє пониження поверхневого натягу і посилення міжмолекулярної взаємодії та синергізму між компонентами. Однак у випадку суміші катіоногенної АПДА і полікислоти ПМАК простежується не пониження, а навпаки, зростання поверхневого натягу. Тут підвищення поверхневого натягу може бути зумовлене зменшенням ефективної об'ємної концентрації катіоногенної N-алкіл-1,3-пропілдіаміну внаслідок її зв'язування в нерозчинні у воді асоціати гідрофобної природи. Від'ємне значення коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії  $\beta^\sigma$  у випадку бінарних розчинів ЛСН–ПМАК та НФОПЕЕ–ПМАК



підтверджує асоціативну взаємодію між компонентами, де переважаючий вплив мають сили притягання. Для суміші АПДА–ПМАК, де  $\beta^\sigma > 0$ , проявляється ефект антагонізму, оскільки ізотерми поверхневого натягу зсуваються в область високих значень концентрації та поверхневого натягу. Додатні значення коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії свідчать про відсутність синергетичного ефекту і домінуючого впливу сил відштовхування. Так як під час взаємодії протилежно заряджених іонних ПАР відбувається фазове розшарування системи і, навіть, утворення осаду, то для такого типу систем застосування підходів Рубінга–Розена не виконуються і, як наслідок,  $\beta^\sigma > 0$  не відображає реальної природи міжмолекулярних взаємодій.

1. *Holland P. M., Rubingh D. N.* Nonideal multicomponent mixed micelle model // *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 87. N 11. 1983. P. 1984–1990.
2. *Milton J. Rosen, Shireen B. Sultana.* The interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants // *J. Colloid. Interface Sci.* 2001. Vol. 238. P. 528–534.
3. *Milton J. Rosen, Qiong Zhou.* Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. P. 3532–3537.
4. *Hua X. Y., Rosen M. J.* Synergism in binary mixtures of surfactants. 1. Theoretical analysis // *J. Colloid Interface Sci.* 1982. Vol. 90. P. 212–219.
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. *Плетнев М. Ю.* О природе взаимодействия в растворах смесей неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ // *Коллоид. журн.* 1987. Т. XLIX. № 1. С. 184–187.
7. *Langevin D.* Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactant in aqueous solutions. A review // *Adv. in Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 147–148. P. 170–177.
8. *Zhenshen Hou, Zhiping Li, Hanqing Z. Wang.* The interaction of sodium dodecyl sulfonate and petroleum sulfonate with nonionic surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*. 2000. Vol. 166. P. 243–349.
9. *Chanchal Das, Tanushree Chakraborty, Soumen Ghosh, Bijan Das.* Mixed micellization of anionic-nonionic surfactants in aqueous media: a physicochemical study with theoretical consideration // *Coll. Polym. Sci.* 2008. Vol. 286. № 10. P. 183–190.
10. *Clint J. H.* Micellisation of mixed nonionic surface active agents // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1975. Vol. 71. P. 1327–1334.
11. *Piculell L., Lindman B.* Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer/surfactant and surfactant/surfactant mixtures: similarities and differences // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 1992. Vol. 41. P. 149–178.
12. *Фролов Ю. С.* Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – М.: Химия, 1986. 63 с.
13. *Katarzyna Szymczyk, Bronislaw Janczuk.* The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 293. P. 39–50.

14. *Rosen M. J., Aronson S.* Standard free energies of adsorption of surfactants at the aqueous solution/air interface from surface tension data in the vicinity of the critical micelle concentration // *J. Colloid. Interface Sci.* 1981. Vol. 3. Issue 3. P. 201–208.
15. *Goddard E. D.* Polymer-surfactant interaction. Part II. Polymer and Surfactant of opposite charge // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1986. Vol. 19. Issue 2–3. P. 301–329.
16. *Rubing D. N.* / Regular solution theory // *Solution chemistry of surfactants.* N. Y.: Plenum, 1979. Vol. 1. P. 337.
17. *Rosen M. J.* Molecular Interaction and Synergism in Binary Mixtures of Surfactants // *Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series*, ed. J. F. Scamehorn. American Chemical Society: Washington: DC, 1986. Vol. 311. P. 144–162.
18. *Jadid N.* Synergism and performance optimization in liquid detergents containing binary mixtures fo anionic-nonionic, and anionic-cationic surfactants // *J. Surface Deterg.* 2013. Vol. 16. P. 115–121.

## INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN AQUEOUS BINARY SOLUTIONS OF SURFACTANT-POLYMETHACRYLIC ACID

**O. Burka**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: oleg\_11061979@ukr.net*

There have been examined the properties of mixed aqueous solutions of anionic surface-active substance (SAS) of sodium laurethsulphate (SLS), cationic SAS of N-alkyl-1,3-propyldiyamine (APDA) with anionic polyelectrolyte of synthetic origin – polymethacrylic acid (PMAA). By mixing of solutions of sodium laurethsulphate and polymethacrylic acid no external effects have not been observed, in case of nonylphenoxy polyethoxy ethanol minor opalescence and dimness were to be seen. For N-alkyl-1,3-propyldiyamine-PMAA system at small concentrations of PEL (polyelectrolyte) there appears an insignificant dimness and at the increased contents of polyacid in the system one can observe a sediment formation, as a result of which there takes place the system microphase exfoliation. Such effects are an obvious display of intermolecular interaction processes, the driving force of which is an electrostatic interaction of oppositely charged ions which takes place according to mechanism of ionic exchange.

One of the factors which influences on the properties of surfactant-solutions is the presence of polyelectrolytes. Most vividly such influence can be seen for surface-active substances of ionic type. Those ions have a determining influence the charge of which is opposite to the ion charge of SAS – so called counterions. From the thermodynamic viewpoint the action of the polyelectrolyte upon the surface and volumetric properties of ionic SAS-solutions is connected with the change of activity of surface-active component both in the solution and in the surface layer.

For the nonylphenoxy polyethoxy ethanol – polymethacrylic acid (NFOPEE–PMAA) and sodium laurethsulphate – polymethacrylic acid (SLS–PMAA) systems the coefficient of intermolecular interaction  $\beta^\sigma < 0$ , which testifies about an obviously attractive (associative) intermolecular interaction of the mixture components in the adsorptive surface layer, in other words adsorption in these systems the attraction forces between SAS and PMAA. But for the mixture APDA–PMAA at the concentration polyelectrolyte over 0.55 mmol/l the coefficient of intermolecular interaction  $\beta^\sigma$  takes on (acquires) positive values. It, in its turn that is no intermolecular interaction is observed. It is interesting that in this given case one can observe the effect of antagonism, because the surface tension isotherms are displaced in the direction of more high values of concentrations and surface tension relatively to individual cationic APDA and anionic PMAA. But the antagonism, in fact, testifies that the interaction nevertheless takes place.

According to the provisions of the regular solutions theory the positive value of the intermolecular interaction coefficient testifies about the absence of the synergistic effect and the presence of the prevailing influence of the repulsion forces on the system's properties. Since in the sphere of the studied concentration correlations APDA–PMAA at  $C_{\text{PMAA}} > 0.55$  mmol/l we have vividly expressed attractive effects with the formation of intermolecular associates, then it is evident that the reason of the surface activity decrease (or surface tension increase) are other factors which are beside the frontiers of the intermolecular interaction effect.

One of the RST (regular solutions theory) use conditions for the calculation of the intermolecular interaction coefficient and evaluation of presence or absence of synergism is the absence of phase separation of the system (full mutual dissolubility of the components). Impossibility to observe the given condition for the investigation sphere, where one can see vividly expressed phase divisions and deviations as a result of this concentration correlation APDA–PMAA in the solution is just this factor which limits the use of the given approaches to calculation of  $\beta^\sigma$ .

*Key words:* intermolecular interaction coefficient, surface activity, critical micelle concentration, microphase exfoliation, attraction effects.

Стаття надійшла до редколегії 07.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017