

УДК 544.77.051.62

О. О. Стрельцова, А. О. МазурикОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, e-mail:
mazuryk_alina@ukr.net

АДСОРБЦІЯ СУМІШЕЙ ТВІНІВ З ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРІЮ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РОЗЧИН – ПОВІТРЯ

Досліджено адсорбцію сумішей неіоногенних (Твін-40, Твін-60) та аніонної (додецилсульфат натрію) поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз водний розчин – повітря. Встановлено синергетичний ефект зниження поверхневого натягу в області достатньо розбавлених бінарних розчинів Твінів з додецилсульфатом натрію в діапазоні мольних співвідношень компонентів суміші – n (Твін-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і n (Твін-60) – n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7. Розраховано величини граничної адсорбції, значення площі, яка припадає на молекулу або агрегат поверхнево-активних речовин в адсорбційному шарі, а також величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції сумішей Твінів з додецилсульфатом натрію. Відповідно до моделі Розена розраховано склад змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря, а також параметри міжмолекулярної взаємодії в адсорбційних шарах.

Ключові слова: адсорбція, суміші поверхнево-активних речовин, Твіни, додецилсульфат натрію

Важливою особливістю змішаних систем поверхнево-активних речовин (ПАР) є посилення або послаблення їх колоїдно-хімічних властивостей порівняно із властивостями індивідуальних компонентів, власне синергізм або антагонізм спільної дії [1]. Аналіз даних, представлених в літературі [2 – 4] свідчить, що при адсорбції різних типів ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря спостерігаються обидва ефекти. Відхилення від ідеальної поведінки в сумішах ПАР пов'язане з наявністю специфічних взаємодій між молекулами ПАР, в залежності від їх складу та будови молекул. Дослідження адсорбції сумішей ПАР, з'ясування механізму процесу та природи взаємодії між її компонентами досить актуальне, так як дозволяє спрямовано керувати численними процесами, в яких необхідне зниження вільної поверхневої енергії [5, 6]. Зокрема, прогнозування і ефективність флоатційного вилучення ПАР та їх поверхневе розділення визначається складом суміші і здатністю її компонентів адсорбуватися на межі поділу фаз розчин – повітря.

Метою роботи є проведення кількісного аналізу міжчастинкової взаємодії додецилсульфату натрію з Твіном-40 і Твіном-60 на межі поділу фаз розчин – повітря та визначення адсорбційних параметрів (поверхнева активність, гранична адсорбція, площа, що припадає на ПАР в поверхневому шарі, вільна енергія Гіббса адсорбції) бінарних сумішей ПАР в залежності від їх мольного співвідношення у змішаному розчині та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твіну.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості об'єктів дослідження використовували неіоногенні ПАР (НПАР) – Твіни: Твін-40 (оксиетильований монопальмітат сорбітану) і Твін-60 (оксиетильо-

ваний моностеарат сорбітану) та аніонну ПАР (АПАР) – додецилсульфат натрію (ДДСН) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

Розчини бінарних сумішей Твінів з ДДСН отримували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР, які готували з препаратів фірми «Acros Organic» марки «ч.д.а.» без додаткової очистки на дистильованій воді, та їх подальшим розведенням. Загальну концентрацію розчинів сумішей ПАР змінювали від $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Для кожного вимірювання поверхневого натягу бінарні розчини ПАР готували таким чином, щоб загальне мольне співвідношення компонентів (мольну частку (n) Твінів в розчині варіювали від 0,3 до 1,0) залишалось постійним. Адсорбційна рівновага в досліджуваних системах встановлювалась протягом 2 годин. Поверхневий натяг бінарних водних розчинів ПАР визначали по методу Вільгельмі [7] з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² в присутності фонового електроліту NaCl ($C = 10^{-3}$ моль/дм³) при $T = 293 \pm 1$ К.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Експериментально отримані ізотерми поверхневого натягу індивідуальних Твінів, ДДСН та їх сумішей, які мають вигляд, характерний для міцелоутворюючих ПАР, представлені на рис. 1, 2. При адсорбції бінарних сумішей Твін – ДДСН в діапазоні мольних співвідношень компонентів – n (Твін-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і Твін-60 – ДДСН – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7, спостерігається синергетичне зниження поверхневого натягу в області достатньо розбавлених розчинів, що свідчить як про утворення агрегатів ПАР різної природи в об'ємі розчину [8], так і про формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин – повітря, завдяки надлишковому притягання (іонів) ДДСН і молекул Твінів. У випадку суміші Твін-40 – ДДСН з більшим вмістом АПАР (n = 0,7), кількості НПАР, очевидно, недостатньо для утворення поверхнево-активних агрегатів, здатних до адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря порівняно з адсорбцією Твіну-40 із індивідуального розчину. Тому тут синергетичний ефект суміші по відношенню до зниження поверхневого натягу відсутній (рис. 1).

Механізм взаємодії між компонентами бінарної суміші ПАР складний, і, найбільш вірогідно, по-перше, полягає в асоціації Твінами протиіонів ДДСН. В літературі [9, 10] існують міркування щодо зв'язування різних катіонів оксиетильними ланцюгами деяких НПАР, завдяки їх значній довжині, незамкненій лінійній структурі та великій гнучкості. Припускаючи таку можливість, в даному випадку взаємодія між компонентами суміші, на наш погляд, представляється наступним чином: молекули Твінів за допомогою оксиетильних ланцюгів, огортають катіони натрію, які утворюються при дисоціації ДДСН у водному розчині, та перетворюються в «асоційовані катіонні ПАР», здатні до електростатичної взаємодії з АПАР. Отже, утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря відбувається за рахунок електростатичної взаємодії, утворення водневих зв'язків, гідрофобної взаємодії між неполярними фрагментами молекул ПАР, і не виключена можливість утворення «комплексоподібних сполук» – іони ДДСН та оксиетильні ланцюги Твінів [10 – 12].

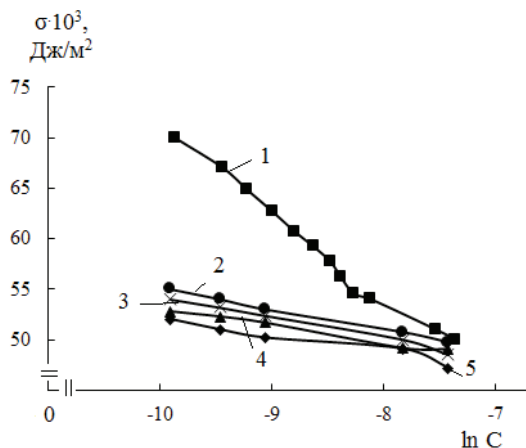


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ДДСН (1), Твіну-40 (3) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (2); 0,5 (4); 0,7 (5)

З метою проведення кількісного аналізу взаємодії Твінів з ДДСН та з'ясування суті змін, що відбуваються в адсорбційних шарах на межі поділу фаз бінарний водний розчин ПАР – повітря при різному мольному співвідношенні компонентів суміші на ізотермах поверхневого натягу розширили найбільш інформативну область концентрації розчинів ПАР (рис. 1, 2). Це дозволило розрахувати поверхневу активність індивідуальних ПАР та їх бінарних сумішей, а також побудувати ізотерми адсорбції (рис. 3). Як видно із даних, представлених в табл. 1, значення адсорбційних параметрів немонотонним чином залежать від співвідношення (n) компонентів у системі Твін – ДДСН.

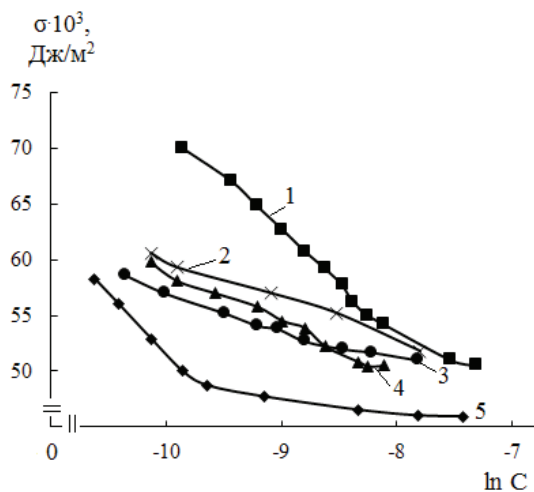


Рис. 2. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ДДСН (1), Твіну-60 (2) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (4); 0,7 (5)

Розрахована по методу Ребиндера [13] поверхнева активність індивідуальних ДДСН; Твіну-40 і Твіну-60 складає: 0,095; 2,93 і 0,8 Дж·м/моль відповідно, з чого виходить, що із всіх досліджуваних ПАР найбільш поверхнево-активним є Твін-40. Це може бути пов'язано з більшою адсорбцією Твіну-40, порівняно із Твіном-60: при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу зростає роль агрегації молекул в об'ємі розчину, і, як наслідок, поверхнева активність зменшується, а поверхневий натяг, відповідно, збільшується. Найвище значення поверхневої активності припадає на бінарні суміші ПАР з великим вмістом НПАР ($n(\text{Твіну})=0,7$), зі зменшенням мольної доли Твінів від 0,7 до 0,3 поверхнева активність утворених змішаних асоціатів ПАР поступово зменшується (табл. 1).

Адсорбцію Твінів із індивідуальних та бінарних водних розчинів з ДДСН різного складу розраховували за рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1)$$

де Γ – рівноважна адсорбція ПАР; C_p – рівноважна концентрація ПАР в об'ємі розчину.

Введення великої кількості НПАР ($n(\text{Твіну}) = 0,7$) в розчини ДДСН (область концентрації розчинів – $(0,2-1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) призводить до збільшення адсорбції останнього приблизно в 1,8 разів, а присутність АПАР в розчинах НПАР при співвідношенні компонентів АПАР : НПАР – 0,3 : 0,7, в свою чергу, також позитивно впливає на адсорбцію НПАР – величина їх адсорбції зростає в 1,3 рази. Спостережуване явище пояснюється утворенням гідрофобних асоціатів в значному інтервалі співвідношень компонентів, здатних до більшої адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря, ніж індивідуальні компоненти сумішей ПАР.

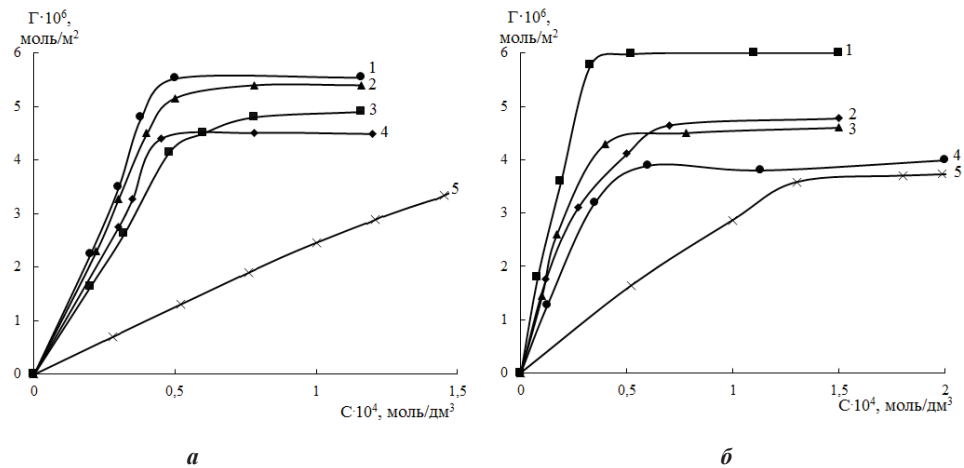


Рис. 3. Ізотерми адсорбції: *а*) Твіну-40 (4) і ДДСН (5) із індивідуальних водних розчинів та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (2); 0,7 (1); *б*) Твіну-60 (4) і ДДСН (5) із індивідуальних водних розчинів та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (2); 0,7 (1)

Величини граничної адсорбції (Γ_∞) сумішей Твіні – ДДСН при концентрації розчинів $(0-0,5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, для розрахунку яких було використано рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді:

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K_L} + \frac{C_p}{\Gamma_\infty}, \quad (2)$$

де K_L – константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра, зростають у 1,2-1,9 разів порівняно з відповідними величинами для індивідуальних ПАР (табл. 1). Виключення становить суміш Твін-60 – ДДСН, де збільшення значення граничної адсорбції суміші порівняно із відповідним значенням для адсорбції АПАР із індивідуального розчину, спостерігається лише при мольній частці Твіну-60 у бінарному розчині, рівній 0,7.

За отриманими значеннями граничної адсорбції досліджуваних ПАР розраховали площу, яка припадає на молекулу або змішаний агрегат ПАР (S_{\min}) в насиченому адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин – повітря за формулою:

$$S_{\min} = \frac{1}{(\Gamma_\infty N_A)}, \quad (3)$$

де N_A – число Авогадро.

Таблиця 1

Основні параметри адсорбції сумішей Твінів з ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря

п (Твіну)	g, Дж·м/моль	$\Gamma_\infty \cdot 10^6$, моль/м ²	S_{\min}^0 , Å ²	ΔG_{ads}^0 , кДж/моль
Твін-40 – ДДСН				
0	0,095	5,8	28,4	28,1
0,3	2,89	8,2	20,3	30,9
0,5	3,65	10,9	15,3	31,2
0,7	3,84	7,2	22,9	31,4
1,0	2,93	6,2	26,8	30,3
Твін-60 – ДДСН				
0	0,095	5,8	28,4	28,1
0,3	0,87	5,3	31,6	30,9
0,5	0,93	5,5	29,9	31,4
0,7	1,25	7,3	22,8	32,1
1,0	0,81	4,4	37,5	30,1

На підставі отриманих значень S_{\min} припущено схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твіні – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря (рис. 4). Найменше значення S_{\min} у випадку суміші Твін-40 – ДДСН відповідає еквімолярному співвідношенню компонентів, а для суміші Твін-60 – ДДСН при співвідношенні n (НПАР) : n (АПАР) – 0,7 : 0,3. При адсорбції суміші Твіну-60 з ДДСН зі збільшенням концентрації НПАР величина S_{\min} зменшується, а при адсорбції суміші Твін-40 – ДДСН прямої залежності величини S_{\min} від мольного співвідношення ПАР у розчині не спостерігається. Даний факт можна пояснити немонотонним співвідношенням величин граничної адсорбції (Γ_{∞}) досліджуваних сумішей ПАР з їх мольним вмістом у розчині (табл. 1). В разі адсорбції суміші Твін-40 – ДДСН значення S_{\min} менші порівняно із відповідними значеннями для сумішей Твін-60 – ДДСН при мольній частці Твіну в розчині – $n \geq 0,5$, тобто тут відбувається ущільнення адсорбційного шару. Можна припустити, що змішані асоціати ПАР орієнтуються в поверхневому шарі з різним кутом нахилу вуглеводневих радикалів до поверхні поділу фаз розчин – повітря, що й обумовлює різницю в значеннях площі, яка припадає на асоціат ПАР в насиченому адсорбційному шарі (рис. 4).

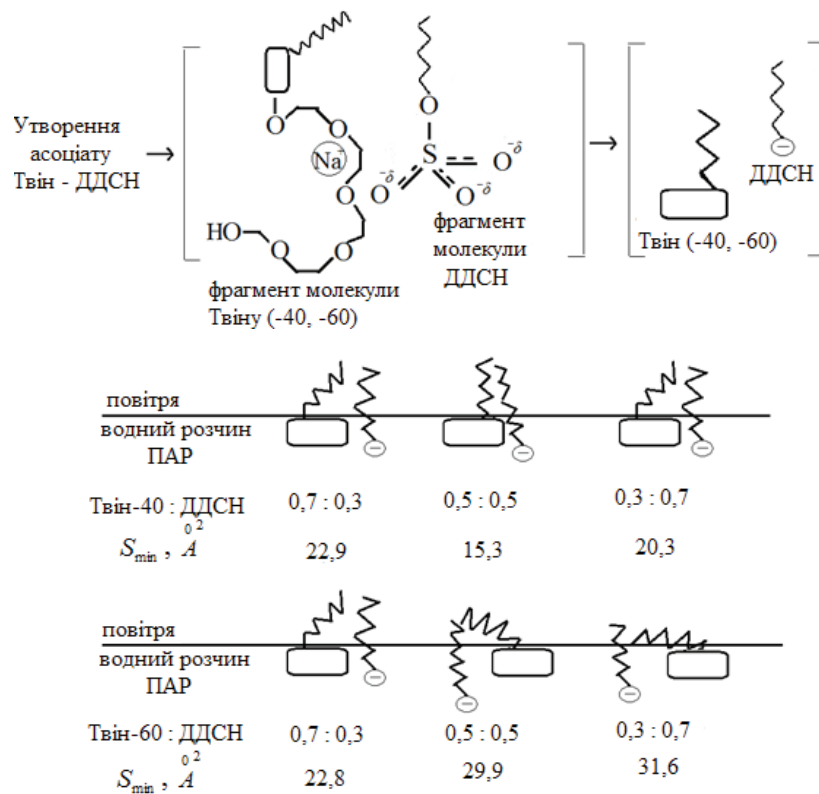


Рис. 4. Схеми будови змішаних адсорбційних шарів в системах Твіні – ДДСН на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря

За ізотермами поверхневого натягу розраховали вільну енергію адсорбції Гіббса (ΔG_{adc}^0) згідно з рівнянням, запропонованим Розеном [14]:

$$\Delta G_{adc}^0 = RT \ln a - RT \ln \Pi, \quad (4)$$

де $\Pi = \Delta \sigma$ – поверхневий тиск адсорбційного шару ПАР; a – активність молекул ПАР при фіксованому значенні Π .

При низькій концентрації ПАР в розчині, коли $a = C$ рівняння (4) набуває вигляду:

$$\Delta G_{adc}^0 = -RT \ln \left(\frac{C}{\Pi} \right). \quad (5)$$

Стандартними умовами в даному випадку в системі розчин ПАР – повітря являються наступні: $C = 1$ моль/дм³, $\Pi = 1$ мДж/м².

Зіставлення розрахованих значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції (ΔG_{adc}^0) бінарних сумішей ПАР з індивідуальними ПАР при адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря показало, що адсорбція сумішей є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції з індивідуальних водних розчинів. Величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції бінарних сумішей ПАР мало залежать від складу розчину і близькі до значень стандартної вільної енергії Гіббса індивідуальних Твінів. Причинами можуть бути геометричні утруднення, пов'язані зі стеричним відштовхуванням утворених асоціатів. Це погоджується з відомим уявленням, що рухомою силою адсорбції Твінів здебільшого є руйнування структури молекул води в контакт з гідрофобними радикалами при перенесенні останніх на міжфазну поверхню. Максимальне значення величини ΔG_{adc}^0 спостерігається для сумішей ПАР з n (Твіну) = 0,7.

При досягненні вибраного значення поверхневого натягу (54 мДж/м²) в широкому діапазоні мольних співвідношень Твінів з ДДСН, експериментальні значення загальної концентрації бінарних розчинів нижче відповідних значень, розрахованих для ідеальної системи за ізотермами індивідуальних ПАР, за рівнянням Ланге [15]:

$$\frac{1}{C_{сум}^{\sigma}} = \frac{n}{C_1^{\sigma}} + \frac{(1-n)}{C_2^{\sigma}}, \quad (6)$$

де C_1^{σ} , C_2^{σ} , $C_{сум}^{\sigma}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН та їх бінарних сумішей відповідно при вибраному значенні поверхневого натягу.

Це однозначно підтверджує утворення змішаних адсорбційних шарів на досліджуваній межі поділу фаз. Найбільше відхилення від ідеальної поведінки для системи Твін-40 – ДДСН спостерігається при мольній частці Твіну в розчині, рівній 0,5, а для системи Твін-60 – ДДСН при n (Твіну)=0,7 (рис. 5). Помітні відмінності між розрахованими та експериментальними значеннями $C_{сум}^{\sigma}$ для системи Твін-60 – ДДСН (рис. 5, б) порівняно із системою Твін-40 – ДДСН (рис. 5, а), на нашу думку, пов'язані з меншою поверхневою активністю Твіну-60 і, відповідно,

вищою концентрацією розчину, необхідною для досягнення вибраного значення поверхневого натягу, на основі якої визначали теоретичні значення величин $C_{\text{сум}}^\sigma$ для ідеальної системи, а також більш вираженою неадитивністю поведінки суміші Твіну-60 з ДДСН.

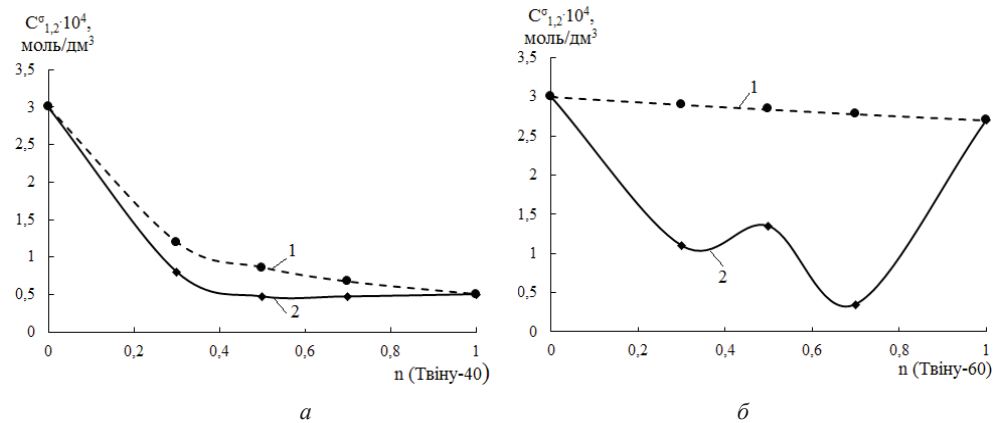


Рис. 5. Залежність загальної концентрації ($C_{\text{сум}}^\sigma$) бінарної суміші Твін – ДДСН, необхідної для досягнення поверхневого натягу 54 мДж/м², при різній мольній частці (n) Твіну в розчині: 1 – розраховані значення згідно з рівнянням Ланге; 2 – експериментальні значення (а – суміш Твін-40 – ДДСН; б – суміш Твін-60 – ДДСН)

Для підтвердження зроблених припущень в рамках теорії регулярних розчинів на основі псевдофазної моделі, було використано підхід Розена [14], який поширив уявлення Рубіна [16] про процес змішаного міцелоутворення на процес адсорбції сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, і проведено аналіз адсорбційних параметрів бінарних сумішей Твін-40 – ДДСН і Твін-60 – ДДСН.

Величиною, яка характеризує взаємодію Твінів і ДДСН в адсорбційному шарі, відповідно до уявлень Розена, служить параметр взаємодії (β^σ), який разом із складом (χ^σ) змішаного адсорбційного шару розраховували за наступними рівняннями [14]:

$$\frac{(\chi^\sigma)^2 \ln(nC_{\text{сум}}^\sigma / \chi^\sigma C_1^\sigma)}{(1 - \chi^\sigma)^2 \ln[(1 - n)C_{\text{сум}}^\sigma / (1 - \chi^\sigma)C_2^\sigma]} = 1, \quad (7)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(nC_{\text{сум}}^\sigma / \chi^\sigma C_1^\sigma)}{(1 - \chi^\sigma)^2}, \quad (8)$$

де χ^σ – мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря; C_1^σ , C_2^σ , $C_{\text{сум}}^\sigma$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН та їх бінарних сумішей відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу при фіксованій мольній частці (n) Твіну в розчині.

У вибраній вузькій області поверхневого натягу (50 – 55 мДж/м² для суміші Твін-40 – ДДСН; 51 – 58 мДж/м² для суміші Твін-60 – ДДСН) при всіх мольних співвідношеннях компонентів в бінарному розчині ПАР, крім суміші Твін-40 – ДДСН із n (НПАР) = 0,3, де виконуються додаткові умови синергізму:

- 1) $\beta^\sigma < 0$;
- 2) $|\ln C_1^0/C_2^0| < |\beta^\sigma|$;

можна оцінити вплив складу бінарної суміші ПАР та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі НПАР на склад змішаних адсорбційних шарів (табл. 2).

Розрахунки за рівнянням (7) підтвердили, що при будь-якому співвідношенні компонентів суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря утворюються змішані адсорбційні шари, які дещо збагачені більш поверхнево-активними Твінами (табл. 2). Виняток становить система Твін-60 – ДДСН при значеннях поверхневого натягу 55 і 56 мДж/м², де склад змішаних адсорбційних шарів близький до еквімолярного з незначною перевагою АПАР при невеликій мольній частці НПАР у розчині (n (Твіну) = 0,3). Ці розбіжності можуть бути пов'язані з дещо меншою поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів Твін-60 – ДДСН, порівняно з асоціатами Твін-40 – ДДСН (табл. 1) при мольній частці Твіну в розчині, рівній 0,3.

Таблиця 2

Значення мольної частки ПАР (χ^σ) і параметру міжмолекулярної взаємодії (β^σ) компонентів суміші в змішаних адсорбційних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря

Суміш Твін-40 – ДДСН				Суміш Твін-60 – ДДСН		
n (Твіну)	χ^σ (Твіну)	χ^σ (ДДСН)	$-\beta^\sigma$	χ^σ (Твіну)	χ^σ (ДДСН)	$-\beta^\sigma$
$\sigma = 50$ мДж/м ²				$\sigma = 55$ мДж/м ²		
0,3	–	–	–	0,45	0,55	4,53
0,5	0,59	0,41	1,70	0,53	0,47	3,09
0,7	0,58	0,42	7,34	0,54	0,46	9,27
$\sigma = 52$ мДж/м ²				$\sigma = 56$ мДж/м ²		
0,3	–	–	–	0,47	0,53	5,27
0,5	0,59	0,41	4,28	0,54	0,46	3,57
0,7	0,60	0,40	8,37	0,56	0,44	8,43
$\sigma = 54$ мДж/м ²				$\sigma = 58$ мДж/м ²		
0,3	–	–	–	0,54	0,46	5,48
0,5	0,65	0,35	4,52	0,64	0,36	3,44
0,7	0,60	0,40	11,99	0,65	0,35	5,88

Для всіх досліджуваних сумішей значення $\beta^\sigma < 0$, що вказує на існування надлишкового притягання між компонентами в змішаних адсорбційних шарах порівняно із притяганням частинок одного типу у випадку адсорбції індивідуальних ПАР (табл. 2). Найбільше цей ефект виражений при високому вмісті НПАР (n (Твіну) = 0,7) в розчині (тут спостерігаються максимальні значення (за абсолютною величиною) параметру міжмолекулярної взаємодії). У випадку фіксованої мольної частки НПАР (0,5 і 0,7) в розчині значення β^σ за абсолютною величиною зі збільшенням поверхневого натягу від 50 до 54 мДж/м² для системи Твін-40 – ДДСН збільшуються, для системи Твін-60 – ДДСН при n (Твіну) = 0,3 зі збільшенням поверхневого натягу з 55 до 58 мДж/м² і з 55 до 56 мДж/м² при n (Твіну) = 0,5 також збільшуються, а при n (Твіну) = 0,7 – зменшуються. Така різниця в поведінці сумішей НПАР – АПАР, незважаючи на подібну будову молекул Твінів, може бути обумовлена стеричними труднощами в процесі взаємодії ДДСН з Твіном-60 і внаслідок зміни щільності упакування змішаного адсорбційного шару ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря в разі накопичення НПАР в об'ємі розчину (n (Твіну) = 0,7).

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримані дані показали, що суміші НПАР – АПАР в доволі широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів (n (Твін-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і n (Твін-60) – n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7) виявляють негативні відхилення від відповідних гіпотетичних ідеальних систем, іншими словами, при утворенні змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря спостерігається синергетичний ефект. Даний ефект проявляється в зниженні поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР, зменшенні експериментальних значень загальної концентрації, необхідної для досягнення певного значення поверхневого натягу порівняно з відповідними розрахованими значеннями для ідеальної системи, в збільшенні величин адсорбції досліджуваних бінарних сумішей АПАР – НПАР (~ в 1,5 рази) та значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря ($\Delta G_{ads}^0 \approx 30-32$ кДж/моль). Поведінка досліджуваних сумішей ПАР проаналізована в рамках підходу Розена, згідно з яким розраховано склад змішаного адсорбційного шару та параметр міжмолекулярної взаємодії між ПАР різного типу. Встановлена наявність інтенсивної взаємодії між Твінами і ДДСН (при n (НПАР) $\geq 0,5$), про що свідчать негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші (величина β^σ складає приблизно від -2 до -12) в змішаному адсорбційному шарі, який, переважно, децю збагачений більш поверхнево-активними НПАР (χ^σ (Твіну) = 0,53-0,65). На підставі отриманих експериментальних та розрахованих даних запропоновано ймовірний механізм взаємодії ДДСН з Твінами та схему будови змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Abe M., Scamehorn J.* Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. Vol. 124). – New York: Marcel Dekker, 2005. – 831 p.
2. *Трифонов М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И.* Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 1/2. – С. 28–32.
3. *Szyczyk K., Jańczuk B.* The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants // Colloids Surf. A. – 2007. – Vol. 293, N 1-3. – P. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.006>
4. *Стрельцова Е.А., Воловач О.В.* Анализ адсорбции бромид гексадецилпиридиния и алкилсульфата натрия на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ – воздух // Вестник ОНУ. Химия. 2009. – Т.14, № 11-12. – С. 114–120.
5. *Плетнев М.Ю.* Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
6. *Прохорова Г.В.* Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ с алкилполиглюкозидами // Автореф. ас. ... ас т. хим. наук. – Белгород, 2012. 16 с.
7. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
8. *Стрельцова Е.А., Мунтян О.Г., Воловач О.В.* Мицеллообразование в ас тв растворах бинарных смесей ПАВ // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 4. – С. 91-94.
9. *Плетнев М.Ю.* Мицеллообразование и специфические взаимодействия в ас тв растворах смесей ПАВ // Успехи коллоид. химии. – Л.: Химия, 1991. – С. 60-82.
10. *Плетнев М.Ю.* О природе взаимодействия в ас тв неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. – 1987. – Т.49, № 1. – С. 184-187.
11. *Bhattacharya M.* Study of mixed micelles of Sodium dodecyl sulphate and nonionic surfactants polysorbates tween series: Their interaction and thermodynamic parameter using cyclic voltammetry // Int. J. Chem. Stud. – 2015. – Vol. 3, N 3. – P. 22-25.
12. *Ćirin D.M., Poša M.M., Krstonošić V.S.* Interactions between Sodium Cholate or Sodium Deoxycholate and Nonionic Surfactant (Tween 20 or Tween 60) in Aqueous Solution // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – Vol. 51, N 9. – P. 3670-3676. <https://doi.org/10.1021/ie202373z>
13. *Григоров О.Н., Карнова И.Ф., Козьмина З.П.* Руководство к практ. работам по коллоидной химии. – М., Л.: Химия, 1964. – 330 с.
14. *Rosen M.J.* Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. – N. Y.: John Wiley, 2004. – 455 p.
15. *Lange H., Schwuger M.J.* Eigenschaften von Tensiden mit je einer hydrophoben Gruppe im Anion und im Kation in wabrigen Losungen // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. – 1971. – Bd.243, N 2. – P. 120-128. <https://doi.org/10.1007/bf01521133>
16. *Holland P.M., Rubingh D.N.* Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87, N 11. – P. 1984-1990. <https://doi.org/10.1021/j100234a030>

Стаття надійшла до редакції 07.02.2019

Е. А. Стрельцова, А. А. Мазурик

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

АДСОРБЦИЯ СМЕСЕЙ ТВИНОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ РАСТВОР – ВОЗДУХ

Изучено адсорбцию смесей неионогенных (Твин-40, Твин-60) и анионного (додецилсульфат натрия) поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз водный раствор – воздух. Установлен синергетический эффект снижения поверхностного натяжения в области достаточно разбавленных бинарных растворов Твинов с додецилсульфатом натрия в диапазоне мольных соотношений компонентов смеси – n (Твин-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 и n (Твин-60) – n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 :

0,7. Рассчитаны величины граничной адсорбции, значения площади, приходящейся на молекулу или агрегат поверхностно-активных веществ в адсорбционном слое, а также величины стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции смесей Твинов с додецилсульфатом натрия. В соответствии с моделью Розена рассчитаны состав смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух, а также параметры межмолекулярного взаимодействия в адсорбционных слоях.

Ключевые слова: адсорбция, смеси поверхностно-активных веществ, Твины, додецилсульфат натрия

E. A. Streltsova, A. A. Mazuryk

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ADSORPTION OF MIXTURES OF TWEENS WITH SODIUM DODECYL SULFATE AT THE INTERFACE OF SOLUTION – AIR

The process of adsorption of Tween (Tween-40 and Tween-60) with sodium dodecyl sulfate at the interface of a binary solution of surfactants – air in a wide range of molar ratios of the components of the mixture (n (Tween-40) : n (sodium dodecyl sulfate) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 and n (Tween-60) – n (sodium dodecyl sulfate) – 0,7: 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7). In the adsorption of binary mixtures of Tweens – sodium dodecyl sulfate in the indicated range of their molar ratios, there is a synergistic decrease in the surface tension in the region of sufficiently dilute solutions. Calculated by the isotherms of adsorption a surface activity of binary mixtures Tween – sodium dodecyl sulfate with a decrease the mole fraction of Tweens from 0,7 to 0,3 monotonically decreases. The values of adsorption of the studied binary systems of surfactants in relation to individual Tweens and sodium dodecyl sulfate are higher in the case of small content in the solution anionic surfactant. Based on the values of the standard free energy of Gibbs adsorption, we can conclude that the adsorption of binary mixtures of surfactants is a thermodynamically more advantageous process than adsorption of individual surfactants at the interface of solution – air. At any ratio of components of mixtures of surfactants at the interface of solution – air, mixed adsorption layers are formed, which are somewhat enriched with more surface-active nonionic surfactant. The value of the parameters of the interaction between the Tweens and the sodium dodecyl sulfate is negative, indicating a strong attraction between the molecules and the ions of surfactant of different nature, and depend on the molar ratio of the components of the mixture and the length of the hydrocarbon radical in the molecule of Tweens.

Keywords: adsorption, mixtures of surfactant, Tweens, sodium dodecyl sulfate

REFERENCES

1. M. Abe, J. Scaemhorn *Mixed surfactant systems*. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York: Marcel Dekker, 2005, 831 p.
2. Trifonova M.Ju., Bondarenko S.V., Tarasevich Ju.I. *Issledovanie binarnykh smesey poverhnostno-aktivnykh veshchestv razlichnoy prirody*. [Investigation of binary mixtures of surfactants of various nature] Ukr. him. Zhurn., 2009, vol. 75, no 1/2, pp. 28–32. (in Russian)
3. Szymczyk K., Jańczuk B. *The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants*. Colloids Surf. A., 2007, vol. 293, no 1-3, pp. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.006>

4. Strel'cova E.A., Voljvach O.V. *Analiz adsorbicii bromida geksadecilpiridiniya i alkilsul'fata natrija na granice razdela faz binarnyj rastvor PAV – vozduh*. [Analysis of adsorption of hexadecylpyridinium bromide and sodium alkylsulfate in the interface of binary surfactant solution – air] *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2009, vol. 14, no 11-12, pp. 114–120. (in Russian)
5. Pletnev M.Ju. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva i kompozicii*. Spravochnik. [Surfactants and compositions. Directory.] Moskow, OOO «Firma Klavel'», 2002, 768 p. (in Russian)
6. Prohorova G.V. *Kolloidno-himicheskie svojstva smesej anionnyh PAV s alkilpoliglukozidami*. Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. [Colloid-chemical properties of mixtures of anionic surfactants with alkyl polyglucosides]. Belgorod, 2012, 16 p. (in Russian)
7. Abramzon A.A., Zajchenko L.P., Fajngol'd S.I. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva. Sintez, analiz, svojstva, primenenie*. [Surfactants. Synthesis, analysis, properties, application.]. Leningrad, Himija, 1988, 200 p. (in Russian)
8. Strel'cova E.A., Muntjan O.G., Voljvach O.V. *Micelloobrazovanie v vodnyh rastvorah binarnyh smesej PAV*. [Micelle formation in aqueous solutions of binary surfactant mixtures] *Ukr. him. zhurn*, 2002, vol. 68, no 4, pp. 91-94. (in Russian)
9. Pletnev M.Ju. *Micelloobrazovanie i specificheskie vzaimodejstviya v vodnyh rastvorah smesej PAV*. [Micelle formation and specific interactions in aqueous solutions of surfactant mixtures] *Uspehi kolloidnoj himii*. Leningrad, Himija, 1991, pp. 60-82.
10. Pletnev M.Ju. *O prirode vzaimodejstviya v rastvore neionogennyh i anionnyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv*. [About nature of the interaction in a solution of nonionic and anionic surfactants] *Kolloid. zhurn.*, 1987, vol. 49, no 1, pp. 184-187. (in Russian)
11. Bhattacharya M. *Study of mixed micelles of Sodium dodecyl sulphate and nonionic surfactants polysorbates tween series: Their interaction and thermodynamic parameter using cyclic voltammetry*. *Int. J.Chem. Stud.*, 2015, vol. 3, no 3, pp. 22–25.
12. Ćirin D.M., Poša M.M., Krstonošić V.S. *Interactions between Sodium Cholate or Sodium Deoxycholate and Nonionic Surfactant (Tween 20 or Tween 60) in Aqueous Solution*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012. vol. 51, no 9, pp. 3670–3676. <https://doi.org/10.1021/ie202373z>
13. Grigorov O.N., Karnova I.F., Koz'mina Z.P. *Rukovodstvo k prakt.rabotam po kolloidnoj himii*. [A guide to practical work on colloid chemistry]. Moscow, Leningrad, Himija, 1964, 330 p. (in Russian)
14. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. N. Y., John Wiley, 2004, 455 p.
15. Lange H., Schwuger M.J. *Eigenschaften von Tensiden mit je einer hydrophoben Gruppe im Anion und im Kation in wabrigen Losungen*. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1971, Bd. 243, no 2, pp. 120-128. <https://doi.org/10.1007/bf01521133>
16. Holland P.M., Rubingh D.N. *Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model*. *J. Phys. Chem.*, 1983, vol. 87, no 11, pp. 1984–1990. <https://doi.org/10.1021/j100234a030>.