

УДК 541.64:542

Віктор ЗАКОРДОНСЬКИЙ¹, Анастасія САЧКО²

МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ У РОЗЧИНАХ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua*

²*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна*

Досліджено вплив міжмолекулярної взаємодії на поверхневі та об'ємні властивості водних розчинів бінарних сумішей нейонного Triton X-100 (TX-100) з аніонним Na-додецилбензолсульфонатом (DBSNa-TX-100) та катіонним бензетоній хлоридом (BTC-TX-100). Для цих сумішей простежується ефект синергізму компонентів суміші на поверхневу активність і критичну концентрацію міцелоутворення. Поверхневий шар і міцелярна фаза збагачені нейонним TX-100, а параметр міжмолекулярної взаємодії β має від'ємне значення. Виявлено специфічний вплив природи йонної складової суміші на поверхневий натяг, процеси міцелоутворення і термодинамічні характеристики формування поверхневого шару.

У випадку бінарних розчинів протилежно заряджених йонних DBSNa та BTC залежність поверхневого натягу від складу ускладнюється явищем фазового розширення системи внаслідок формування нерозчинних у воді міжмолекулярних DBSNa-BTC – асоціатів гідрофобної природи.

Ключові слова: розчини ПАР, поверхневий натяг, критична концентрація міцелоутворення, синергізм, β -параметр, термодинаміка.

1. ВСТУП

Багатокомпонентні водні суміші ПАР різної природи, враховуючи їхню практичну значимість і широкий спектр застосування, є важливим об'єктом фізико-хімічних досліджень [1–16]. Для таких сумішей характерні явно виражені ефекти асоціативної взаємодії, які супроводжуються утворенням міжмолекулярних агрегатів (асоціатів, комплексів) різної природи [8–9, 11–12, 17–22]. Термодинамічний аналіз асоціативних процесів у змішаних розчинах ПАР різної природи свідчить про формування так званих змішаних міцел, тобто міжмолекулярних утворень, у склад яких входять молекули різних ПАР [5–9, 11, 12]. Механізм взаємодії і природа міжмолекулярних утворень залежить від природи ПАР і від концентраційного співвідношення їх у розчині [5–7, 9, 14, 18]. Сьогодні ці питання є об'єктом інтенсивних досліджень і до кінця не вивчені.

Теоретичною основою для аналізу процесів міжмолекулярної взаємодії в розчинах ПАР є теорія регулярних розчинів [25]. У рамках моделі Rubingh'a-Rosen'a (Рубіна-Розена) [2, 8, 12] природу та силу міжмолекулярної взаємодії в розчинах різних ПАР можна оцінити за допомогою параметра міжмолекулярної взаємодії β , який слугує мірою відхилення розчину від ідеальності. Значення $\beta < 0$ засвідчує наявність атракційної (асоціативної) взаємодії між молекулами різних ПАР, а для $\beta > 0$ – переважаючий вплив відштовхуючих сил. У випадку $\beta \approx 0$ можна говорити про ідеальну поведінку розчину.

Вирішальний вклад у процеси міжмолекулярної взаємодії належить силам електростатичної взаємодії йоногенних груп [2, 17, 23, 26–28]. Для сумішей ПАР нейонної природи, сумішей йонних-нейонних ПАР значна роль у формуванні міжмолекулярних асоціатів належить водневим зв'язкам і гідрофобній взаємодії неполярних вуглеводневих радикалів [2, 5, 6, 14, 18–20, 24].

Для сумішей ПАР характерне явище синергізму, яке виявляється через посилення взаємного впливу ПАР на поверхневі та об'ємні властивості змішаних розчинів. Термодинамічний аналіз взаємодії в розчинах ПАР свідчить про те, що синергетичний ефект у змішаних розчинах ПАР має ентропійну природу [2, 7, 9, 16]. Яскраво виражений ефект синергізму простежується для водних сумішей йонних і нейонних ПАР [4, 19–20, 29–30]. Ефект синергізму значною мірою залежать від природи кінцевих функціональних груп і від довжини вуглеводневого радикала [6, 11, 27, 31].

Наша мета – вивчити поверхневі й об'ємні властивості бінарних розчинів поверхнево-активних речовин різної природи, оцінити молекулярні та термодинамічні параметри міжмолекулярної взаємодії в цих системах.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як об'єкти дослідження використано нейоногенний Triton X-100 (TX-100, *p*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенокси(поліетилен)гліколь, Merk.), аніонактивний Надодецилбензолсульфонат (DBSNa, *n*-C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na, Aldrich) та катіонактивний бензетоній хлорид (BTC, Hyamine-1622, бензил(диметил)2-{2-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенокси]етокси}етиламоній хлорид, Aldrich).

Вихідні розчини ПАР та їхні бінарні суміші виготовляли на бідистильованій воді. Розчини перед вимірюванням витримували в герметично закритому посуді протягом 24 год. Всі вимірювання проводили при 25±0,05°C.

Світлорозсіювання досліджуваних розчинів вимірювали під кутом 90° (довжина хвилі $\lambda = 546$ нм) за допомогою модифікованого нефелометра з датчиком на основі фотопомножувача. Поверхневий натяг розчинів індивідуальних ПАР та їхніх сумішей вимірювали методом максимального тиску в бульбашці (метод Ребіндера). Похибка визначення поверхневого натягу не перевищує $\pm 0,5$ мДж/м².

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Оптичні властивості бінарних розчинів ПАР

Відомо, що однією з характерних ознак міжмолекулярної взаємодії в змішаних розчинах ПАР є поява опалесценції та розсіювання світла, що свідчить про утворення нової фази колоїдного ступеня дисперсності (мікрофази) [23, 26–30]. В деяких випадках спостерігається навіть макрофазове розділення системи – поява осаду [23–24, 26–28]. Причиною цього є утворення міжмолекулярних асоціатів (агре-

гатів, комплексів) гідрофобної природи, які характеризуються пониженою розчинністю у воді. Структура таких асоціатів залежить від природи ПАР та їхнього концентраційного співвідношення в розчині. В деяких випадках ці асоціати відповідають стехіометричному співвідношенню вихідних компонентів, хоча у більшості випадків міжмолекулярні ПАР-ПАР асоціати є нестехіометричними утвореннями.

Фазове розділення системи найчастіше простежується для сумішей протилежно заряджених йонних ПАР, рушійною силою міжмолекулярної взаємодії у цьому випадку є сильна електростатична взаємодія [17, 23, 26, 28–29]. Встановлено, що змішування водних розчинів аніонного DBSNa та катіонного BTC супроводжується появою опалесценції та помутнінням, інтенсивність якого залежить від концентраційного співвідношення DBSNa/BTC у розчині. На рис.1 показана залежність інтенсивності світлорозсіювання $I_{розс}$ (у.о.) змішаних розчинів DBSNa–BTC від концентрації BTC при сталих вмістах DBSNa.

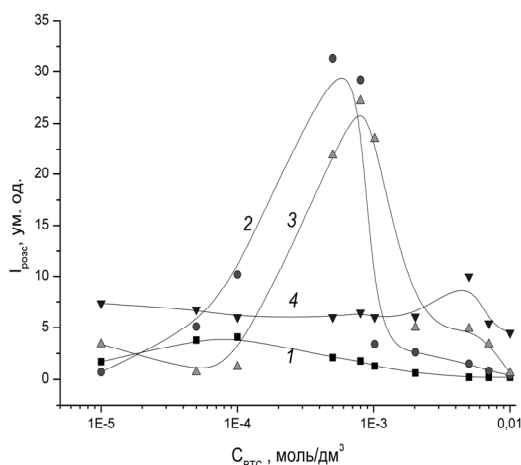


Рис. 1. Криві світлорозсіювання бінарних сумішей DBSNa–BTC з різним вмістом DBSNa (моль/дм³): 1 – $1 \cdot 10^{-4}$; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $5 \cdot 10^{-3}$.

Як бачимо, інтенсивність світлорозсіювання і характер залежності $I_{розс} = f(C_{BTC})$ змішаних розчинів DBSNa–BTC суттєво залежить від вмісту DBSNa. Розчини з невисоким (10^{-4} моль/дм³) вмістом DBSNa характеризуються незначною опалесценцією, інтенсивність світлорозсіювання у цьому випадку слабо залежить від концентрації BTC (рис. 1, крива 1). Підвищення вмісту DBSNa до $5 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-3} моль/дм³ спричиняє інтенсивне помутніння системи з ознаками макрофазового розшарування – появою осаду. Залежності $I_{розс} = f(C_{BTC})$ для цих систем описуються кривими з чітко вираженим максимумом (рис. 1, криві 2, 3).

За подальшого збільшення вмісту DBSNa до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ спостерігається лише помітна опалесценція розчину, а залежність інтенсивності світлорозсіювання від концентрації BTC описується кривою з максимумом (рис. 1, крива 4). Зауважимо, що для розчинів з вмістом DBSNa 10^{-4} моль/дм³ на залежності $I_{розс} = f(C_{BTC})$ також ідентифікується слабовиражений розмитий максимум (рис. 1, крива 1). Важливо, що співвідношення концентрацій DBSNa/BTC в області максимуму $I_{розс}$

для усіх досліджених систем близьке до стехіометричного співвідношення 1:1. Якщо врахувати, що критичні концентрації міцелотворення (ККМ) для DBSNa та BTC становлять, відповідно, $1,3 \cdot 10^{-3}$ та $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, то можна зробити висновок, що формування міжмолекулярних асоціатів відбувається внаслідок йонообмінної взаємодії переважно неасоційованих молекул (йонів) обох ПАР. Низький рівень світлорозсіювання змішаних розчинів з вмістом DBSNa 10^{-4} моль/дм³ (рис. 1, крива 1) пояснюється низькою концентрацією частинок новоутвореної дисперсної фази, а у випадку міцелярних розчинів DBSNa ($C_{\text{DBSNa}} = 5 \cdot 10^{-3}$) – формуванням гідрофілізованих, розчинних у воді міжмолекулярних асоціатів [14, 17, 21].

На відміну від цього, бінарні розчини йонних DBSNa та BTC з нейонним Triton X-100 в усьому дослідженому концентраційному інтервалі залишались прозорими без будь-яких ознак опалесценції чи помутніння. Вважається, що головним чинником утворення міжмолекулярних асоціатів у таких системах є гідрофобна взаємодія неполярних частин молекул ПАР з утворенням нестехіометричних утворень гідрофільної природи, добре розчинних у воді [15]. У цьому випадку утворення нової мікрофази (опалесценція, помутніння) не спостерігається. В таких системах формується два типи асоціатів (міцел) змішаного типу які, залежно від концентраційного співвідношення нейонного та йонного компонентів, збагачені одним із ПАР. Результати дослідження бінарних розчинів DBSNa–TX-100 та BTC–TX-100 підтверджують ці висновки і свідчать про яскраво виражені ефекти міжмолекулярної взаємодії в цих системах та відхилення їхньої поведінки від ідеальності.

3.2. Поверхневі властивості бінарних розчинів ПАР

Ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$ розчинів індивідуальних ПАР (рис. 2) є типовими для міцелярних ПАР: вони характеризуються наявністю перехідної ділянки і досягненням стану насичення в області міцелярних концентрацій. Значення критичних концентрацій міцелотворення (ККМ) TX-100, DBSNa та BTC визначено методом дотичних і подано в табл. 1.

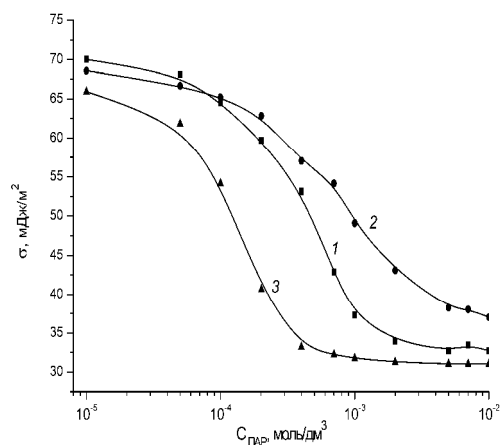


Рис. 2. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів DBSNa (1), BTC (2), TX-100 (3).

Серед досліджених ПАР найменше значення поверхневого натягу $\sigma_{\min} = 31 \text{ мДж/м}^2$ – досягнуто для Triton X-100. Значення σ_{\min} для DBSNa і BTC становить, відповідно, 32,8 і 37,6 мДж/м². Те, що ізотерми поверхневого натягу зміщені відносно концентраційної осі і характеризуються різним нахилом перехідної ділянки, свідчить про різну поверхневу активність досліджених ПАР.

Кількісною мірою поверхневої активності розчину ПАР є поверхнева концентрація (поверхневий надлишок) Γ^σ речовини на межі розчин – повітря. Для розрахунку Γ^σ зазвичай використовують фундаментальне рівняння адсорбції Гіббса

$$\Gamma^\sigma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\sigma}{d \log C} \quad (1)$$

На-додецилбензолсульфонат і бензетоній хлорид можна розглядати як сильні електроліти, молекули яких дисоціюють у водному середовищі на два йони – органічний аніон (катион) та відповідні протійони Na^+ та Cl^- . Вважаючи, що коефіцієнти активності йонів у розбавлених розчинах ($< 10^{-2}$ моль/дм³) $f_{A^+} \approx f_{B^-} \approx 1$, рівняння Гіббса у цьому випадку матиме вигляд [3, 13]:

$$\Gamma^\sigma = -\frac{C}{2RT} \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{2RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{1}{4.606RT} \frac{d\sigma}{d \log C} \quad (2)$$

Значення похідної $d\sigma/d \log C$ можна визначити графічно як тангенс кута нахилу ізотерми поверхневого натягу в напівлогарифмічних координатах $\sigma - \log C$.

Результати розрахунку поверхневого надлишку Γ^σ досліджених ПАР на межі розчин–повітря подано в табл. 1. Розрахунок проведено для перехідної ділянки ізотерми поверхневого натягу, для якої $d\sigma/d \log C = \max$. Відповідно, значення Γ^σ у цьому випадку є максимальним $\Gamma^\sigma = \Gamma^\sigma_{\max}$. Величина Γ^σ_{\max} зазвичай є мірою адсорбційної ефективності речовини на межі розчин–повітря і характеризує максимальну величину адсорбції, яка відповідає формуванню рівноважного поверхневого шару зі щільно упакованих молекул адсорбованої речовини. В табл. 1 наведено також мінімальні значення площі S_0 (нм²), яку займає молекула ПАР на межі розчин–повітря. Значення S_0 (нм²) обчислюємо за рівнянням

$$S_0 = \frac{10^{18}}{\Gamma^\sigma_{\max} N_A}, \quad (3)$$

Таблиця 1

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ), поверхневий надлишок (Γ^σ_{\max}), мінімальна площа S_0 і стандартна вільна енергія адсорбції $\Delta G^0_{\text{адс}}$ досліджених ПАР

ПАР	ККМ·10 ³ , моль/дм ³	Γ^σ_{\max} ·10 ⁶ , моль/м ²	S_0 , нм ²	$\Delta G^0_{\text{адс}}$, кДж/моль
TX-100	0,416	5,229	0,317	-30,02
DBSNa	1,32	2,875	0,577	-27,72
BTC	3,40	1,775	0,935	-25,88

З наведених даних видно, що серед досліджених ПАР найбільшою величиною поверхневого надлишку Γ^σ_{\max} і найменшим значенням площі S_0 , яку займає молекула ПАР в насиченому поверхневому шарі характеризується нейонний Triton X-100.

Здатність речовини адсорбуватись на межі поділу фаз розчин-повітря можна характеризувати також зміною термодинамічного потенціалу – стандартною вільною енергією адсорбції ΔG_{ads}^0 . Існує декілька підходів для розрахунку величини ΔG_{ads}^0 . Зокрема, якщо виходити з моделі локалізованої адсорбції, то можна скористатись рівнянням [4]

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{C}{\omega} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right), \quad (4)$$

де ω – число молів води в одному літрі води ($\omega = 55,6$ моль/дм³); A – площа, яку займає адсорбована молекула в адсорбційному шарі (м²); A_0 – так звана виключена площа, яка недоступна для адсорбції, оскільки уже занята іншими молекулами (м²). По суті A_0 відповідає площі S_0 , яку займає адсорбована молекула в насиченому поверхневому шарі.

За умови, що об'ємна концентрація ПАР, яка відповідає формуванню насиченого поверхневого шару, не перевищує 10^{-2} моль/дм³, Розен і Аронсон [10] запропонували для розрахунку ΔG_{ads}^0 просте рівняння

$$\Delta G_{ads}^0 = 2.303RT \log \frac{C}{\omega} - N_A \pi A_m. \quad (5)$$

Тут A_m – площа, яку займає молекула ПАР на межі розчин-повітря (м²); π – поверхневий тиск ($\pi = \sigma_0 - \sigma$) за концентрації C , при якій досягається A_m . Зазвичай розрахунок ΔG_{ads}^0 за рівнянням Розена-Аронсона відносять до деякого фіксованого значення поверхневого натягу розчину.

Розраховані за рівнянням Розена-Аронсона (рівняння 5) значення стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 досліджених ПАР подано в табл. 1. Розрахунок проведено за умови формування насиченого поверхневого шару: $\Gamma^\sigma = \Gamma_{max}^\sigma$, C – критична концентрація міцелотворення (моль/дм³), $A_m = S_0$. Отримані значення ΔG_{ads}^0 підтверджують зроблений висновок про те, що найбільшу адсорбційну здатність, а отже, найбільшу поверхневу активність серед досліджених ПАР має нейонний Triton X-100.

Варто зауважити, що значення ΔG_{ads}^0 , Γ_{max}^σ та S_0 , наведені в табл. 1, загалом узгоджуються зі значеннями відповідних параметрів для ПАР аналогічного типу [2–4, 19]. Деяка відмінність отриманих нами значень від даних інших авторів, наприклад, для Triton X-100, для якого отримано $\Delta G_{ads}^0 = -40,87$ кДж/моль [4], може бути пов'язана з неоднозначністю вибору ділянки ізотерми поверхневого натягу для оцінки величини $d\sigma/d\log C$, з впливом інших чинників, наприклад, методу оцінки критичної концентрації міцелотворення, наявності нейтрального електроліту тощо.

На рис. 3, 4 наведено результати вимірювання поверхневого натягу бінарних розчинів DBSNa – TX-100 та BTC – TX-100 залежно від концентрації DBSNa та BTC за сталих концентрацій TX-100 ($C_{TX} = 10^{-4}$ та 10^{-3} моль/дм³). Як бачимо, збільшення загального вмісту ПАР у суміші закономірно призводить до зниження поверхневого натягу розчину. Однак у цьому випадку простежується специфічний вплив природи йонних DBSNa і BTC на характер концентраційної залежності поверхневого натягу змішаного розчину.

За порівняно невисокого вмісту нейонного TX-100 (10^{-4} моль/дм³) в суміші DBSNa–TX-100 зберігається *S*-подібний характер залежності поверхневого натягу від концентрації DBSNa (рис. 3, крива 3).

Підвищення вмісту TX-100 до 10^{-3} моль/дм³ супроводжується суттєвим нівелюванням впливу концентрації аніоноактивного DBSNa на поверхневий натяг бінарного розчину (рис. 3, крива 5). Для суміші BTC – TX-100 спостерігається дещо інший характер концентраційної залежності поверхневого натягу бінарних розчинів (рис. 4).

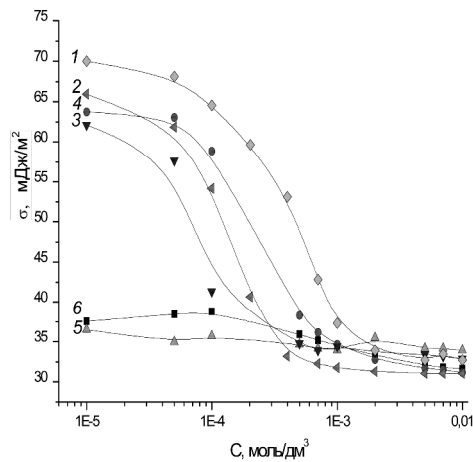


Рис. 3. Експериментальні (1, 2, 3,5) і розраховані (4, 6) ізотерми поверхневого натягу розчинів DBSNa (1), TX-100 (2) та сумішей DBSNa – TX-100 (3-6) за сталих концентрацій TX-100 (моль/дм³): 3, 4 – 10^{-4} ; 5, 6 – 10^{-3} .

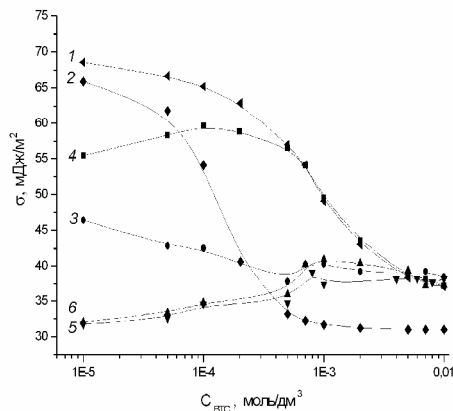


Рис. 4. Експериментальні (1, 2, 3, 5) та розраховані (4, 6) ізотерми поверхневого натягу розчинів BTC (1), TX-100 (2) і сумішей BTC–TX-100 за сталих концентрацій TX-100 (моль/дм³): 3, 4 – 10^{-4} ; 5, 6 – 10^{-3} .

За концентрації ТХ-100 10^{-4} моль/дм³ (рис. 4, крива 3) S-подібний характер ізо-терми поверхневого натягу вироджується, а на залежності $\sigma = f(C_{ТХ-100})$ простежується слабо виражений мінімум. Вважається [4], що поява мінімуму на ізо-термах поверхневого натягу водних розчинів сумішей ПАР свідчить про відмінність кон-центраційного співвідношення ПАР в об'ємі розчину і в поверхневому шарі. При-чиною цього є різна здатність молекул ПАР адсорбуватись на межі рідина – пові-тря. Підвищення вмісту ТХ-100 у суміші ВТС–ТХ-100 до 10^{-3} моль/дм³ спричиняє кардинальну зміну характеру ізо-терми поверхневого натягу (рис. 4, крива 5). Збільшення концентрації ВТС у цьому випадку супроводжується зростанням по-верхневого натягу бінарного розчину.

На підставі наведених даних можна зробити висновок, що поверхневий натяг водних розчинів бінарних сумішей ВТС – ТХ-100 та DBSNa – ТХ-100 є неліній-ною функцією складу системи. Підтвердження цього – результати порівняння експериментально отриманих значень поверхневого натягу бінарних розчинів зі значеннями σ , розрахованими згідно з правилом адитивності для ідеальної суміші [25]. Адитивно обчислені ізо-терми поверхневого натягу для сумішей DBSNa–ТХ-100 та ВТС–ТХ-100 на рис. 3, 4 показано кривими 4 та 6 відповідно.

Порівняння експериментальних (криві 3, 5) та розрахованих (криві 4, 6) ізо-терм поверхневого натягу (рис.3, 4) засвідчують, що в усіх випадках експериментальна залежність поверхневого натягу від концентрації лежить нижче від розрахованої. Тобто, в цих системах простежується явно виражений синергізм поверхневого на-тягу водних розчинів бінарних сумішей ВТС – ТХ-100 та DBSNa – ТХ-100.

Цікаві результати одержані для суміші протилежно заряджених ПАР аніонного DBSNa та катіонного ВТС (рис. 5).

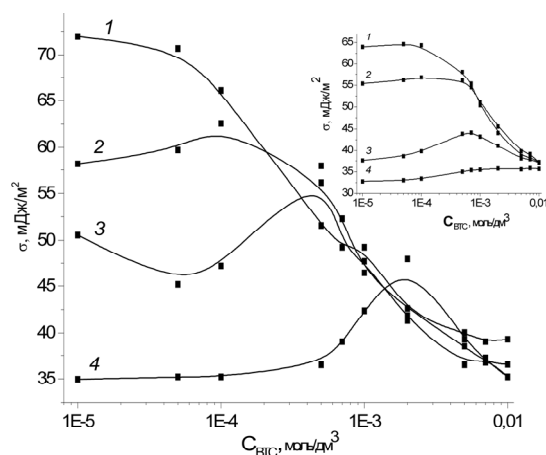


Рис. 5. Експериментальні та теоретично розраховані (вставка) ізо-терми поверхневого натягу бінарних розчинів DBSNa–ВТС. Концентрація DBSNa (моль/дм³): 1 – 10^{-4} ; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$; 3 – 10^{-3} ; 4 – $5 \cdot 10^{-3}$.

Як уже зазначалось, змішування водних розчинів цих ПАР супроводжується мікрофазовим розшаруванням системи, опалесценцією, а у випадку стехіометрич-ного співвідношення компонентів - інтенсивним помутніння і навіть утворенням

осаду. Все це є явним виявом процесів міжмолекулярної взаємодії, рушійною силою яких є електростатична взаємодія протилежно заряджених йонів, яка відбувається за механізмом йонообмінної реакції [14, 23, 26, 28]. Зауважимо, що на ізотермах поверхневого натягу змішаних розчинів DBSNa–BTC при концентрації DBSNa $\geq 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 5) з'являється максимум, положення якого практично збігається з положенням максимумів на кривих світлорозсіювання (див. рис. 1). На відміну від систем BTC–TX-100 та DBSNa–TX-100, для яких значення поверхневого натягу $\sigma_{\text{екс}} < \sigma_{\text{теор}}$, для розчинів DBSNa–BTC простежується протилежна тенденція: $\sigma_{\text{екс}} > \sigma_{\text{теор}}$. Причина такої поведінки суміші аніонних ПАР з протилежно зарядженими йонами потребує додаткових досліджень.

Можна припустити, що причиною цього є зниження ефективної концентрації обох ПАР в об'ємі розчину внаслідок утворення міжмолекулярних асоціатів гідрофобної природи і виведення їх з розчину у вигляді нової фази. Водночас бачимо, що теоретично розраховані ізотерми поверхневого натягу для розчинів DBSNa–BTC, як і для сумішей DBSNa – TX-100 та BTC–TX-100, загалом подібні до експериментально одержаних ізотерм (див. рис. 5, вставка). Це свідчить про можливість використання принципу адитивності для прогнозування впливу концентраційного співвідношення ПАР на поверхневий натяг їхніх сумішей.

3.3. Критерій міжмолекулярної взаємодії та термодинаміка поверхневого шару бінарних розчинів ПАР

Вимірювання поверхневого натягу сумішей дає змогу оцінити інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в поверхневому шарі у вигляді кількісного параметра – коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії β^σ . Метод розрахунку параметра β^σ ґрунтується на вимірюванні поверхневого натягу сумішей зі сталим молярним співвідношенням ПАР₁/ПАР₂ [4]. Параметр β^σ розраховуємо за рівнянням Рубіна-Розена [8, 12]

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^\sigma C_1^0)}{(1 - X_1^\sigma)^2}, \quad (6)$$

де α_1 – мольна частка ПАР₁ у розчині; X_1^σ – мольна частка ПАР₁ в поверхневому шарі; C_1^0 та C_{12} – молярна концентрація розчину ПАР₁ та бінарної суміші з однаковим значенням поверхневого натягу. Значення X_1^σ отримуємо з рівняння

$$\frac{(X_1^\sigma)^2 \ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^\sigma C_1^0)}{(1 - X_1^\sigma)^2 \ln[(1 - \alpha_1) C_{12} / (1 - X_1^\sigma) C_2^0]} = 1. \quad (7)$$

Тут C_2^0 – молярна концентрація розчину ПАР₂ з заданим значенням поверхневого натягу. Рівняння (7) розв'язують за допомогою ітераційної процедури.

На рис. 6, 7 зображено залежність поверхневого натягу бінарних розчинів DBSNa–TX-100 та BTC–TX-100 з різною мольною часткою TX-100 $\alpha_{\text{TX-100}}$ в розчині від сумарної концентрації ПАР. Для порівняння на рис. 6, 7 нанесено також ізотерми поверхневого натягу розчинів індивідуальних ПАР.

Отримані результати свідчать, що молярне співвідношення TX-100–DBSNa та TX-100–BTC за заданої сумарної концентрації обох компонентів суттєво впливає на поверхневий натяг бінарних сумішей. Домінуючим є вплив нейонного TX-100,

підвищення його вмісту в суміші приводить до зниження поверхневого натягу і зміщення перехідної гілки ізотерми поверхневого натягу в область менших концентрацій.

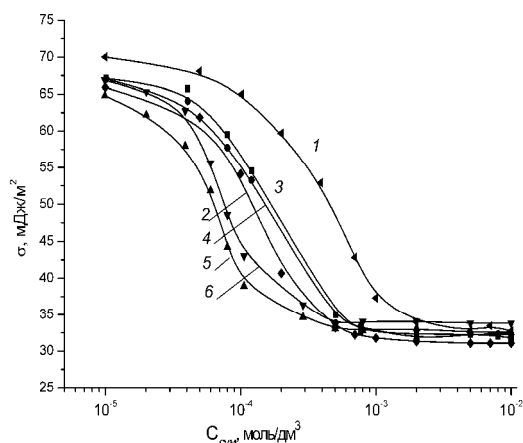


Рис. 6. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів DBSNa (1), TX-100 (2) і бінарних сумішей DBSNa–TX-100 (3–6) з мольною часткою TX-100 в розчині α_{TX-100} : 0,2 (3); 0,4 (4); 0,6 (5); 0,8 (6).

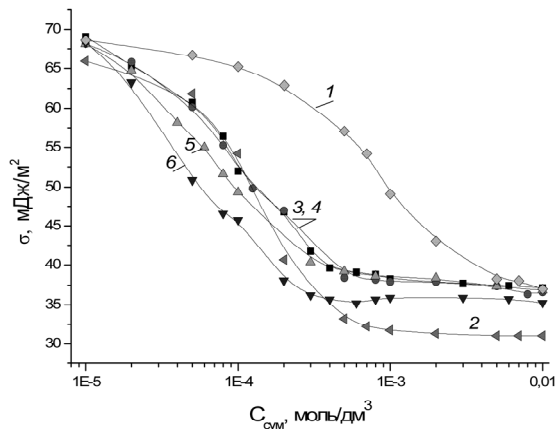


Рис. 7. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів BTC (1), TX-100 (2) і бінарних сумішей BTC–TX-100 (3–6) з мольною часткою TX-100 в розчині α_{TX-100} : 0,2 (3), 0,4 (4), 0,6 (5), 0,8 (6).

Асоціативні процеси та формування міжмолекулярних асоціатів зумовлюють перерозподіл компонентів системи між об'ємною та поверхневою фазами системи. Про це свідчать дані табл. 2, в якій наведено обчислені за рівнянням (7) значення

мольних часток (X_{TX}^σ) TX-100 в поверхневому шарі бінарних розчинів DBSNa-TX-100 і BTC-TX-100.

Розрахунок проведено на підставі рис. 6, 7 для різного ступеня сформованості поверхневого шару (фіксованих значень поверхневого натягу $\sigma = 40, 45, 50, 55, 60$ мДж/м²) змішаних розчинів. Як бачимо, поверхневий шар у досліджених системах збагачений відносно об'ємної фази (розчину) нейонним TX-100. Особливо велика різниця між мольною часткою TX-100 у вихідному розчині α_{TX-100} та його вмістом у поверхневому шарі X_{TX}^σ спостерігається для сумішей з невисоким ($\alpha_{TX-100} = 0,2 - 0,4$) вмістом TX-100.

Таблиця 2

Мольні частки (X_{TX}^σ) TX-100 в поверхневому шарі бінарних розчинів
DBSNa-TX-100 і BTC-TX-100

σ , мДж/м ²	X_{TX}^σ			
	$\alpha_{TX-100} = 0,2$	$\alpha_{TX-100} = 0,4$	$\alpha_{TX-100} = 0,6$	$\alpha_{TX-100} = 0,8$
BTC-TX-100				
60	0,53	0,53	0,52	0,52
55	0,54	0,63	0,67	0,68
50	0,55	0,65	0,69	0,69
45	0,57	0,71	0,75	0,74
40	0,62	0,70	0,72	0,77
DBSNa-TX-100				
60	0,48	0,61	0,62	0,77
55	0,49	0,61	0,63	0,77
50	0,49	0,62	0,62	0,71
45	0,49	0,63	0,62	0,70
40	0,50	0,64	0,61	0,73

Це дає підстави говорити про більш високу роботу виходу молекул цього ПАР з об'ємної фази (розчину) на межу розчин-повітря, а отже, про вищу поверхневу активність (ефективність) нейонного TX-100 порівняно з йонними DBSNa та BTC. Зі зменшенням поверхневого натягу значення X_{TX}^σ збільшується, що свідчить про накопичення Triton X-100 у поверхневому шарі. Використовуючи рівняння (6) і значення X_{TX}^σ , подані в табл. 2, обчислено коефіцієнти міжмолекулярної взаємодії ПАР в поверхневому шарі. Результати обчислень зображено на рис. 8 у вигляді залежності β^σ за фіксованих значень поверхневого натягу від мольної частки TX-100 у розчині.

Як бачимо, для всіх досліджених систем коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії $\beta^\sigma < 0$, що свідчить про явно виражену атракційну (асоціативну) міжмолекулярну взаємодію компонентів суміші в поверхневому шарі. Загалом залежність $\beta^\sigma - \alpha_{TX-100}$ для досліджених систем має складний характер і залежить від природи йонної компоненти суміші.

Для DBSNa–TX-100 сумішей (рис. 8, б) збільшення мольної частки TX-100 у вихідному розчині до $\alpha_{TX-100} \leq 0,4$ супроводжується деяким зменшенням абсолютного значення коефіцієнта β^σ . У цьому випадку мольна частка Triton X-100 в поверхневому шарі стабілізується на рівні 0,61–0,63 і не залежить від величини поверхневого натягу (табл. 2). Надалі збільшення вмісту TX-100 в розчині приводить до зростання його вмісту в поверхневому шарі до значень, сумірних з вмістом TX-100 у вихідному розчині. Абсолютне значення коефіцієнтів β^σ помітно зростає, що свідчить про посилення міжмолекулярної взаємодії обох ПАР у поверхневому шарі. Наявність максимуму на залежності $\beta^\sigma - \alpha_{TX-100}$, а також стабілізація складу поверхневого шару в певному інтервалі зміни складу бінарного розчину DBSNa–TX-100, може свідчити про зміну структури поверхневого шару – перехід від поверхневого шару Ленгмюра (модель палісадника) до поверхневого шару міцелярної будови.

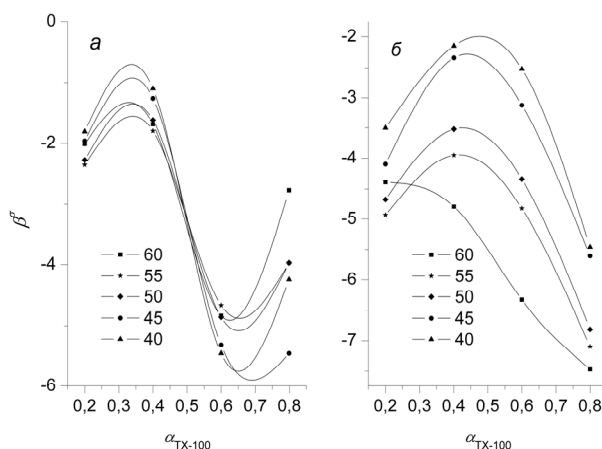


Рис. 8. Залежність коефіцієнта міжмолекулярної взаємодії β^σ в поверхневому шарі змішаних розчинів BTC-TX-100 (а) і DBSNa-TX-100 (б) від мольної частки TX-100 та фіксованих значень поверхневого натягу σ .

Для сумішей BTC–TX-100 простежується дещо інша закономірність: абсолютне значення параметра β^σ зі збільшенням вмісту нейонного TX-100 описується S-подібною кривою (рис. 8, а) з глибоким мінімумом при $X_{TX} = 0,65-0,7$. Це свідчить про значне посилення міжмолекулярної взаємодії в поверхневому шарі на фоні відносно незначного зростання вмісту TX-100 у розчині ($\alpha_{TX-100} = 0,4-0,6$). Можливо, це пов'язано з тим, що молекули обох ПАР мають у своєму складі оксиетильні фрагменти $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, що сприятиме посиленню міжмолекулярної взаємодії за рахунок утворення водневих $-\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}-$ зв'язків.

На рис. 9 показана залежність $\Delta G_{\text{адс}}^0$ змішаних розчинів DBSNa-TX-100 і BTC-TX-100 від мольної частки TX-100 в розчині. Значення $\Delta G_{\text{адс}}^0$ розраховували за рівнянням (5) для перерізу $\sigma = 40$ мДж/м². Величину площі, що припадає в середньому на одну адсорбовану молекулу A_m , обчислювали як адитивну величину за рівнянням [4]

$$A_m = X_1^\sigma S_1^0 + X_2^\sigma S_2^0, \quad (8)$$

де X_1^σ, X_2^σ – мольні частки ПАР₁ і ПАР₂ в змішаному поверхневому; S_1^0, S_2^0 – відповідно, мінімальні площі на молекулу ПАР₁ та ПАР₂ у поверхневому шарі.

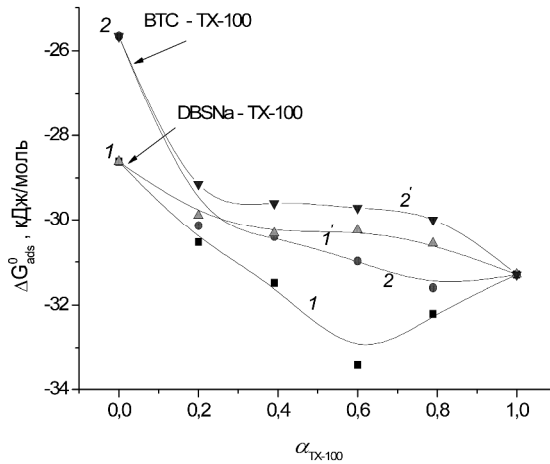


Рис. 9. Залежність стандартної вільної енергії адсорбції ΔG^0_{ads} змішаних розчинів DBSNa-TX-100 та BTC-TX-100 від мольної частки TX-100 в розчині. Криві 1, 2 – рівняння (5), криві 1', 2' – рівняння (9).

Загалом залежності $\Delta G^0_{ads} - \alpha_{TX-100}$ для досліджених бінарних сумішей ПАР описуються кривими з мінімумом (криві 1, 2), що свідчить про те, що існує оптимальне співвідношення компонентів суміші, за якого забезпечується мінімальне значення поверхневого натягу. На рис. 9 нанесено також значення ΔG^0_{ads} , обчислені згідно з правилами адитивності (криві 1', 2')

$$\Delta G^0_{ads} = X_1^\sigma \Delta G^0_{ads1} + X_2^\sigma \Delta G^0_{ads2}, \quad (9)$$

де $\Delta G^0_{ads1}, \Delta G^0_{ads2}$ – відповідно вільні енергії адсорбції ПАР₁ та ПАР₂.

У цьому випадку вважається, що бінарні розчини поведуться як ідеальні системи. З рис. 9 видно, що залежності $\Delta G^0_{ads} - \alpha_{TX-100}$, обчислені згідно правила адитивності (криві 1', 2'), розміщуються вище, ніж залежності $\Delta G^0_{ads} - \alpha_{TX-100}$, отримані за рівняннями (5) (криві 1, 2). Це свідчить про відхилення досліджених бінарних розчинів від ідеальності, а різниця значень ΔG^0_{ads} , розрахованих за рівняннями (5) та (9), може бути мірою неідеальності, а отже, мірою інтенсивності міжмолекулярної взаємодії в досліджених системах.

3.4. Міжмолекулярна взаємодія і процеси міцелоутворення в бінарних розчинах ПАР

Явною ознакою асоціативних процесів у змішаних розчинах ПАР є зменшення, порівняно з розчинами індивідуальних ПАР, критичної концентрації міцелоутворення. Така закономірність є типовою для сумішей нейонних та йонних ПАР і зумовлена проходженням у розчині асоціативних процесів з утворенням міжмолеку-

лярних асоціатів – змішаних міцел [6 – 8, 10]. Застосовуючи метод дотичних до заключної ділянки ізотерм поверхневого натягу (рис. 6, 7), були визначені ККМ досліджених бінарних розчинів, значення яких наведено в табл. 3. Як бачимо, незначна добавка TX-100 до вихідного розчину призводить до суттєвого зниження ККМ суміші і досягнення мінімуму для сумішей з $\alpha_{TX-100} = 0,6 - 0,8$. Загалом значення ККМ досліджених бінарних сумішей йонних DBSNa та BTC з нейонним Triton X-100 слабо залежить від природи йонного ПАР і визначається загалом величиною ККМ нейонного компонента суміші – TX-100. У цьому випадку простежується відхилення поведінки досліджуваних систем від ідеальності. Існує декілька підходів для аналізу неідеальності водних розчинів сумішей ПАР [8, 10-13, 29, 31]. Найбільш прийнятною є модель Рубіна [8, 10, 12-13], в основу якої покладено теорію регулярних розчинів, а міцелоутворення розглядається як фазовий перехід другого роду [1]. Згідно з цим підходом значення критичної концентрації міцелоутворення KKM_{12} суміші двох ПАР задається рівнянням

$$\frac{1}{KKM_{12}} = \frac{\alpha_1}{f_1 KKM_1} + \frac{1-\alpha_1}{f_2 KKM_2}, \tag{10}$$

де α_1 – мольна частка ПАР₁ в розчині; f_1, f_2 – коефіцієнти активності ПАР₁ та ПАР₂, відповідно; KKM_1 та KKM_2 – відповідно критичні концентрації міцелоутворення ПАР₁ та ПАР₂.

Якщо суміш двох ПАР поводить себе як ідеальний розчин, то коефіцієнти активності обох ПАР дорівнюватимуть одиниці ($f_1 = f_2 = 1$) і тоді рівняння (10) зводиться до відомого рівняння Клінта [11]

$$\frac{1}{KKM_{12}} = \frac{\alpha_1}{KKM_1} + \frac{1-\alpha_1}{KKM_2}. \tag{11}$$

Таблиця 3

Критична концентрація міцелоутворення, мольна частка TX-100 та параметри міжмолекулярної взаємодії DBSNa – TX-100 та BTC – TX-100 у змішаних міцелах

X_{TX}	ККМ*10 ⁴ , моль/дм ³			X_1^m	β_{mic}	$-\Delta G^m$, кДж/моль
	експ.	Rubingh' [10]	Clint [11]			
DBSNa – TX-100						
0	13,20			0		16,43
0,2	5,86	5,98	9,24	0,47	-1,82	18,44
0,4	2,69	2,38	7,06	0,56	-4,04	20,37
0,6	1,47	1,46	5,73	0,59	-6,25	21,86
0,8	1,70	1,69	4,79	0,66	-5,98	21,50
1,0	4,16			1,00		19,29
BTC – TX-100						
	33,86			0		14,10
0,2	4,71	4,71	13,9	0,55	-4,51	18,98
0,4	4,08	4,00	8,78	0,64	-3,95	19,33
0,6	3,15	3,15	6,41	0,69	-4,42	19,98
0,8	2,43	2,34	5,04	0,72	-5,85	20,71
1,0	4,16			1,0		19,29

Зачення коефіцієнтів активності f_1 та f_2 у змішаних міцелах можна отримати із рівнянь

$$\begin{aligned} f_1 &= \exp\left[\beta^m (1 - X_1^m)^2\right] \\ f_2 &= \exp\left[\beta^m (X_1^m)^2\right] \end{aligned} \quad (12)$$

де β^m – коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії в міцелі; X_1^m – мольна частка ПАР₁ у змішаній міцелі.

Міцелярний коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії β^m можна обчислити, використовуючи модифіковане рівняння Рубіна-Розена [2]:

$$\beta^m = \frac{\ln(\alpha_1 KKM_{12} / X_1^m KKM_1)}{(1 - X_1^m)^2}, \quad (13)$$

де KKM_{12} , KKM_1 – критичні концентрації міцелоутворення бінарної суміші та ПАР₁.

Мольну частку ПАР₁ у змішаній міцелі X_1^m обчислюють за рівнянням

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln(\alpha_1 KKM_{12} / X_1^m KKM_1)}{(1 - X_1^m)^2 \ln[(1 - \alpha_1) KKM_{12} / (1 - X_1^m) KKM_2]} = 1. \quad (14)$$

Результати розрахунку параметра міжмолекулярної взаємодії β^m , мольної частки TX-100 у змішаних міцелах X_1^m , ККМ змішаних розчинів DBSNA-TX-100 та BTC-TX-100, обчислені за рівнянням Рубіна (рівняння 10) та Клінта (рівняння 11) подано в табл. 3.

З наведених даних бачимо, що значення ККМ, отримані на підставі рівняння (11), суттєво відрізняються від експериментально знайдених, у цьому разі спостерігається від'ємне відхилення експериментально отриманих значень від розрахованих. Це свідчить про неідеальність бінарних сумішей нейоногенного TX-100 з йонними DBSNa та BTC. Водночас значення ККМ, обчислені за допомогою рівняння (10), добре корелюють з експериментально знайденими.

Від'ємне значення параметра β^m свідчить про явно виражену асоціативну взаємодію компонентів бінарної суміші та формування змішаних міцел, склад яких відрізняється від складу вихідного розчину. Як видно з наведених у табл. 3 значень X_1^m , змішані міцели, незалежно від співвідношення обох ПАР у вихідному розчині, характеризуються відносно сталим складом. Спостерігається слабовиражена тенденція до зростання міцелярної мольної частки TX-100 зі збільшенням його вмісту у вихідному розчині, однак незалежно від складу вихідного розчину, мольна частка TX-100 в міцелі не перевищує 0,66–0,72. Це свідчить про те, що склад змішаних міцел визначається здебільшого не вмістом компонентів у вихідному розчині, а співвідношенням сил притягання, пов'язаних з гідрофобною взаємодією неполярних вуглеводневих ланцюгів і електростатичної складової відштовхування полярних груп молекули ПАР.

З термодинамічної точки зору здатність молекул ПАР до утворення міжмолекулярних асоціатів – міцел виражається через стандартну вільну енергію міцелоутво-

рення ΔG_{mic}^0 . У випадку індивідуальних ПАР значення вільної енергії міцелоутворення можна визначити за відомим рівнянням [1]

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln C_{KKM} \quad (15)$$

У випадку сумішей ПАР різної природи – йоногенних та нейоногенних – обчислення ΔG_{mic}^0 ускладнюється, оскільки постає потреба врахування зміни балансу сил притягання-відштовхування в результаті включення йонної компоненти в структуру міцели нейонного ПАР. У цьому разі важливу роль може відігравати також стеричний фактор [16, 32]. У зв'язку з цим існують різні підходи для оцінки ΔG_{mic}^0 змішаних розчинів ПАР [12, 15, 16, 29]. Водночас показано [4, 30], що у випадку розбавлених розчинів ($<10^{-2}$ моль/дм³) значення ΔG_{mic}^0 , отримані за рівнянням (15), практично в межах похибки експерименту, не відрізняються від даних, отриманих на підставі інших моделей.

Для змішаних розчинів ПАР однакової природи і структури молекул задовільні результати дає використання принципу адитивності у вигляді рівняння

$$\Delta G_{mic}^0 = X_1^m \Delta G_{mic1}^0 + X_2^m \Delta G_{mic2}^0, \quad (16)$$

де X_1^m, X_2^m – мольні частки ПАР 1 та 2 в міцелі; $\Delta G_{mic1}^0, \Delta G_{mic2}^0$ – відповідно вільні енергії міцелоутворення індивідуальних ПАР.

Враховуючи вище викладене, для оцінки термодинамічної складової процесу міцелоутворення ΔG_{mic}^0 змішаних розчинів DBSNa – TX-100 та BTC – TX-100 ми використали рівняння (15). Отримані результати зображено на рис. 10 у вигляді залежності ΔG_{mic}^0 від мольної частки TX-100 (рис.10, криві 1, 2). Для порівняння на рис. 10 показана залежність $\Delta G_{mic}^0 - \alpha_{TX-100}$, отримана за рівнянням (16) (рис.10, криві 1', 2').

Як видно, стандартна вільна енергія міцелоутворення для всіх досліджених систем $\Delta G_{mic}^0 < 0$, а залежність $\Delta G_{mic}^0 - \alpha_{TX-100}$ описується кривими з мінімумом в області $\alpha_{TX-100} = 0,6 - 0,7$.

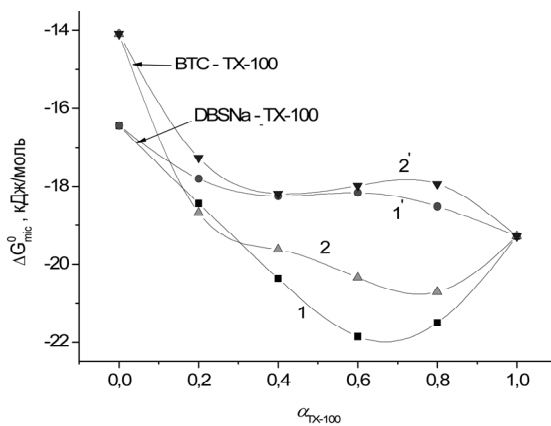


Рис. 10. Залежність вільної енергії міцелоутворення ΔG_{mic}^0 в бінарних розчинах DBSNa-TX-100 та BTC-TX-100 від мольної частки TX-100 в розчині. Криві 1, 2 – рівняння (15), криві 1', 2' – рівняння (16).

Це вказує на термодинамічну самочинність процесу формування змішаних міцел. Важливим є той факт, що положення цього мінімуму практично збігається з максимальним значенням X_1^m цього ПАР у змішаній міцелі (табл. 3). Відхилення розрахованих за рівнянням (15) значень ΔG_{mic}^0 від обчислених згідно з правилом адитивності (рівняння 16) свідчить про неідеальну поведінку змішаних розчинів досліджених ПАР. Ступінь неідеальності збільшується зі збільшенням вмісту (мольної частки) ТХ-100 в суміші і досягає максимуму при $\alpha_{ТХ-100} = 0,6 - 0,7$, тобто співпадає з формуванням змішаних міцел, максимально збагачених Triton X-100.

4. ВИСНОВКИ

Досліджено вплив міжмолекулярної взаємодії на поверхневу активність, об'ємні та оптичні властивості водних розчинів бінарних сумішей ПАР різної природи. Виявлено, що в змішаних розчинах йонних ПАР з протилежно зарядженими йонами – аніонного Na-додецилбензолсульфонату та катіонного бензетоній хлориду відбувається сильна міжмолекулярна взаємодія за механізмом йонообмінної реакції, яка супроводжується утворенням нерозчинних у воді міжмолекулярних асоціатів гідрофобної природи та мікрофазовим розділенням системи у вигляді опалесценції, помутніння, а у випадку стехіометричного співвідношення компонентів суміші – утворення осаду. Це зумовлює зменшення ефективної концентрації ПАР в об'ємі розчину і, відповідно, збільшення поверхневого натягу розчину понад адитивно розраховані величини.

У випадку бінарних сумішей нейонного Triton X-100 та йонних DBSNa та BTC відбувається формування міжмолекулярних асоціатів гідрофільної природи – змішаних міцел. Залежність поверхневого натягу досліджених систем від складу має нелінійний характер. Встановлено, що для сумішей нейонного Triton X-100 з аніонним Na-додецилбензолсульфонатом та катіонним бензетоній хлоридом характерним є явно виражений синергізм поверхневого натягу бінарних розчинів. Параметр міжмолекулярної взаємодії в поверхневому шарі β^σ для цих систем має від'ємне значення, що свідчить про явно виражену атракційну (асоціативну) взаємодію нейонного та йонного компонентів суміші. Простежується специфічний вплив йонної компоненти бінарних сумішей на абсолютне значення β^σ та його залежність від складу розчину. Загалом підвищення вмісту ТХ-100 в розчині супроводжується посиленням міжмолекулярної взаємодії в поверхневому шарі, і цей ефект виявляється здебільшого для розчинів BTC-ТХ-100.

Асоціативні процеси в розчинах супроводжуються перерозподілом компонентів між об'ємною фазою (розчином) і поверхневим шаром. Поверхневий шар змішаних розчинів DBSNa-ТХ-100 та BTC-ТХ-100 збагачений ТХ-100. Отримані результати підтверджуються розрахунком термодинамічних параметрів формування поверхневого шару – граничної адсорбції Γ_{max}^σ (надлишку Гіббса) та стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 . Значення ΔG_{ads}^0 для індивідуальних ПАР становить -30,02, -27,72 та -25,88 кДж/моль для ТХ-100, DBSNa та BTC відповідно. Це свідчить про те, що серед досліджених ПАР найвищим адсорбційним потенціалом на межі поділу розчин-повітря характеризується нейонний Triton X-100. Залежність ΔG_{ads}^0 від мольної частки ТХ-100 у розчинах DBSNa-ТХ-100 та BTC-ТХ-100 описується кривими з мінімумом. Від'ємне відхилення залежності $\Delta G_{ads}^0 - \alpha_{ТХ-100}$ від адитивно розрахованих значень вказує на неідеальність бінарних розчинів досліджених ПАР.

Збільшення вмісту нейоногенного TX-100 в сумішах з DBSNa та BTC приводить до інтенсифікації процесів міцелоутворення і, відповідно, до зменшення критичної концентрації міцелоутворення сумішей порівняно з ККМ індивідуальних ПАВ. Міцелярний коефіцієнт міжмолекулярної взаємодії збільшується зі збільшення мольної частки TX-100 в розчині. Стандартна вільна енергія міцелоутворення ΔG_{mic}^0 залежно від мольної частки TX-100 в розчині описується кривою з мінімумом при $\alpha_{TX-100} = 0,6 - 0,7$ і досягає значень $\Delta G_{mic}^0 = -21,86$ і $\Delta G_{mic}^0 = -20,71$ кДж/моль для змішаних розчинів DBSNa-TX-100 та BTC-TX-100, відповідно. Міцелярна фаза (змішані міцели) бінарних розчинів DBSNa-TX-100 та BTC-TX-100 збагачена нейоногенним TX-100. Мольна частка TX-100 в змішаних міцелах досягає 0,66–0,72 і загалом слабо залежить від вихідного складу розчину.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. –СПб.: Химия. – 1992.
2. *Milton J. Rosen and Shireen B. Sultana.* The interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants // J. Colloid. Interface Sci. – 2001. – Vol. 238. – P. 528–534.
3. *Bronislaw Janchuk, Anna Zdziennicka, Wieslaw Wojcik.* The properties of mixtures of two ionic surfactants in water at the water/air interface // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects. – Vol. 220. – 2003. – P. 61–68.
4. *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.
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. *Bergstrom M., Eriksson J. C.* A Theoretical Analysis of Synergistic Effects in Mixed Surfactant Systems // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 7173–7181.
8. *Milton J. Rosen, Qiong Zhou.* Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – P.3532–3537.
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. *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.
11. *Clint J.H.* Micellisation of mixed nonionic surface active agents // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1975. – Vol. 71. – P. 1327–1334.
12. *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.
13. *Hua X.Y., Rosen M.J.* Calculation of the coefficient in the Gibbs equation for the adsorption of ionic surfactants from aqueous mixtures with nonionic surfactants // J. Colloid Interface Sci. – 1982. – Vol. 87. – P. 469–477.
14. *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.

15. *Razavizadeh B.M., Mousavi-Kroshdel M., Gharibi H., Benjatmanesh-Ardakani R., Javadian S., Sohrabi B.* Thermodynamic studies of mixed ionic/nonionic surfactant systems // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 276. – P. 197–207.
16. *Maeda H.J.* A simple thermodynamic analysis of the stability of ionic/nonionic mixed micelles // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – Vol. 172. – P. 98–105.
17. *Merta J., Stenius P.* Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* – 1999. – Vol. 149. – P.367–377.
18. *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 and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* – 2000. – Vol. 174. – P. 375–386.
19. *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.
20. *Akio Ohta, and Makoto Aratono.* Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle. 3. Sodium Dodecyl Sulfate and Tetraethylene Glycol Mono-octyl Ether // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – P. 7752–7757.
21. *Mandeep Singh Bakshi, Jasmeet Singh, Kulbir Singh, Gurinde Kaur.* Mixed micelles of cationic 12-2-12 gemini with conventional surfactants: The head group and counterion effects // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* – 2004. – Vol. 237. – P. 61–71.
22. *Stephanie A. Moore, Karen M. Glenn, Amy M. MacDonald, Rama. M. Palepu.* Micellar and associated thermodynamic properties of binary mixtures of alkyl triphenyl phosphonium bromide in ethylene glycol and water mixtures // *Colloid Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 285. – P. 543–552.
23. *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.
24. *Tugay A.V., Zakordonskiy V.P., and Soltys M.M.* Polymer-Surfactant Interaction and Physico-Chemical Properties of Polymethacrylic Acid-Triton X-100 and Polymethacrylic Acid-Poly(ethylene)oxide Aqueous Systems // *Polish J. Chem.* – 2006. – Vol. 80. – P. 957–974.
25. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. – М.: Мир. – 1979.
26. *Shiau B. J., Harwell J. H., Scamehorn J. F.* Precipitation of mixtures of anionic and cationic surfactants. Effect of added anionic surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – Vol. 162. – P.332–345.
27. *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.
28. *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.
29. *Maiti K., Bhattacharya S.C., Moulik S.P., Panda A.K.* Physicochemistry of binary interacting mixtures of cetylpyridinium chloride and sodium dodecylsulfate with special reference to the cationic ion-par coacervate behavior // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – Vol. 355. – P. 88–98.
30. *Sharma K. S., 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.
31. *Sarmoria C., Puvvada S., Blanckstein D.* Prediction of critical micelle concentration of nonideal binary surfactant mixtures // *Langmuir.* – 1992. – Vol. 8. – P. 2690–2697.

32. Ruiz C.C., Aguiar J. Interaction stability and microenvironmental properties of mixed micelles of Triton X-100 and alkyltrimethylammonium bromides: influence of alkyl chain length // Langmuir. – 2000. – Vol. 21. – P. 7946–7953.

SUMMARY

Victor ZAKORDONSKIY¹, Anastasiya SACHKO²

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN THE SOLUTIONS OF THE BINARY SURFACTANT MIXTURES

¹Ivan Franko National University,
Kyryla & Mephodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine.
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
Kotsjubynskiy Str. 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine

The influence of intermolecular interaction on the surface and bulk properties of aqueous solutions of binary mixtures of nonionic Triton X-100 (TX-100) with the anionic Na-dodecylbenzenesulfonate (DBSNa) and cationic benzetonium chloride (BTC) was investigated. For mixtures DBSNa-TX-100 and BTC-TX-100 is observed synergism in surface tension of the mixture and in mixed micelle formation. Parameter of intermolecular interaction for these systems is negative. The surface layer and the micellar phase is enriched on the nonionic TX-100.

Established a specific influence of the nature of the ionic component of the mixture at the surface tension and the thermodynamic characteristics of formation of the surface layer and on the processes of micelle formation

In the case of binary solutions of oppositely charged DBSNa and BTC dependence of surface tension of the mixed solutions composition is complicated by the phenomenon of microphase separation of the system due to the formation of water-insoluble intermolecular DBSNa-BTC - associates of hydrophobic nature.

Keywords: surfactant mixtures, surface tension, critical micelle concentration, synergism, β -parameter, thermodynamics.

РЕЗЮМЕ

Віктор ЗАКОРДОНСКИЙ¹, Анастасія САЧКО²

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина

Исследовано влияние межмолекулярного взаимодействия на поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей неионного Triton X-100 (TX-100) с анионным Na-додecilбензол-сульфонатом (DBSNa-TX-100) и катионным бензетоний хлоридом (BTC-TX-100). Для этих смесей

прослеживается эффект синергизма компонентов смеси на поверхностную активность и критическую концентрацию мицеллообразования. Поверхностный слой и мицеллярная фаза обогащены неионным TX-100, а параметр межмолекулярного взаимодействия β имеет отрицательное значение. Установлено специфическое влияние природы ионной составляющей смеси на поверхностное натяжение и термодинамические характеристики формирования поверхностного слоя и на процессы мицеллообразования.

Зависимость поверхностного натяжения от состава бинарных растворов противоположно заряженных DBSNa и ВТС осложняется явлением микрофазового расслоения системы вследствие образования нерастворимых в воде межмолекулярных ассоциатов гидрофобной природы.

Ключевые слова: смеси ПАВ, поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования, синергизм, β -параметр, термодинаміка.

Надійшла 16.05.2011.
Після допрацювання 29.06.2011.
Прийнята до друку 07.07.2011.