

УДК 544.77.051.62:544.72.023.221

О.В. Волювач, О.О. Стрельцова

**АНАЛІЗ МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ
ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛПІРИДИНІУ І ТВІНУ В ЗМІШАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

Встановлено механізм і умови утворення супрамолекулярних структур хлорид додецилпіридинію—Твін (Твін-40, Твін-60) в об'ємі змішаних водних розчинів. Проведено в рамках теорії регулярних розчинів розрахунок складу новоутворень, параметру міжчастинкової взаємодії та стандартної вільної енергії Гіббса змішаного міцелоутворення катіон-нейоногенних поверхнево-активних речовин.

ВСТУП. Актуальність проведення наукового дослідження по встановленню загальних закономірностей і особливостей поведінки сумішей поверхнево-активних речовин (ПАР) у змішаних водних розчинах не викликає сумніву та продиктована необхідністю поглиблення теоретичних знань в області нанохімії по одержанню супрамолекулярних структур ПАР з контрольованими міцелоутворюючими властивостями. Науково обґрунтовані експериментальні дані є важливими і в прикладному аспекті, оскільки дозволяють розширити асортимент синергетичних комбінацій ПАР, які можуть бути використані при складанні нових рецептур синтетичних миючих засобів, косметичних препаратів і у тих технологічних процесах, де значну роль відіграють їхні покращені об'ємні властивості [1, 2].

Ідеальна поведінка в процесі міцелоутворення, як правило, спостерігається в бінарних сумішах нейоногенних або йоногенних ПАР, що належать до одного гомологічного ряду [3]. Помітні відхилення від ідеальності, наприклад, синергізм — посилення дії суміші по відношенню до об'ємної властивості, характерні для систем з сильною електростатичною взаємодією між поверхнево-активними йонами, тобто для сумішей катіонних і аніонних ПАР [3, 4]. У бінарних сумішах аніонних і нейоногенних ПАР при певних умовах також можуть спостерігатися синергетичні ефекти [5]. Найбільш імовірний механізм взаємодії полягає в асоціації нейоногенними ПАР протийонів аніонних ПАР. Оксигетильні ланцюги нейоногенних ПАР є аналогами макроциклічних поліефірів (краун-ефірів), але на відміну від них мають незамкнену лінійну будову. Володіючи більшою гнучкістю, вони (в залежності від різних факторів) здатні зв'язувати в розчинах різні катіони.

Обгортаючи катіон металу, нейоногенні ПАР перетворюються наче б то в асоційовані катіонні ПАР, які здатні до електростатичної взаємодії з аніонними ПАР [3]. Найбільш складними і на сьогоднішній день менш вивченими все ж таки залишаються бінарні суміші катіонних і нейоногенних ПАР. Невирішеними залишаються питання, пов'язані з встановленням факторів, що впливають на можливість утворення в таких змішаних розчинах самоорганізованих супрамолекулярних систем — змішаних міцел, і з'ясуванням внаслідок цього механізму та параметру міжчастинкової взаємодії їх компонентів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Мета даної роботи — проведення в рамках теорії регулярних розчинів аналізу міжчастинкової взаємодії катіонної (хлорид додецилпіридинію) та нейоногенної (Твін-40, Твін-60) ПАР у об'ємі змішаних водних розчинів і встановлення механізму та умов утворення самоорганізованих супрамолекулярних структур з контрольованими міцелоутворюючими властивостями. Особливістю досліджуваних систем є велика різниця в значеннях ККМ індивідуальних ПАР: $\text{ККМ}_2 (\text{ХДДП})/\text{ККМ}_1 (\text{Твін-40}) = 277$; $\text{ККМ}_2 (\text{ХДДП})/\text{ККМ}_1 (\text{Твін-60}) = 367$.

Вибір в якості нейоногенних ПАР Твінів із середнім числом оксигетильних груп 20 — Твіну-40 (оксигетильний монопальмітат сорбітану) і Твіну-60 (оксигетильний моностеарат сорбітану), перш за все, обумовлений їх доступністю та малою токсичністю [6]. Так, відомо [7], що зазначені Твіни на сьогоднішній день широко використовуються у фармацевтичній та харчовій промисловості.

Розчини індивідуальних ПАР (хлорид доде-

цилпіридинію — ХДДП, Твін-40, Твін-60) та бінарних сумішей ХДДП — Твін різного складу готували з препаратів марки ч.д.а. на бідистильованій воді. Значення поверхневого натягу ($0.5 \cdot 10^{-6}$ — $1.0 \cdot 10^{-3}$) М розчинів ПАР визначали методом Вільгельмі з точністю 0.5 мДж/м^2 при температурі 293 К. Встановлено, що стан рівноваги в досліджуваних системах ПАР досягається за 2.5 год.

Проведені тензіометричні дослідження показали (рисунок), що ізотерми поверхневого натягу розчинів індивідуальних ХДДП, Твіну-40, Твіну-60 і бінарних сумішей ХДДП—Твін є типовими для розчинів мицелюутворюючих ПАР, тобто з ростом концентрації ПАР поверхневий натяг спочатку знижується, а при досягненні критичної концентрації мицелюутворення (ККМ) практично залишається постійним. У мицелярній області ізотерми поверхневого натягу розчинів бінарних сумішей ПАР різного складу розташовуються нижче ізотерм поверхневого натягу розчинів індивідуальних ПАР.

Величини ККМ досліджуваних ПАР отримували графічним шляхом за ізломом ізотерм поверхневого натягу розчинів ПАР у напівлогарифмічних координатах $\sigma = f(\ln C)$ (рисунок). Отримані значення ККМ індивідуальних ХДДП, Твіну-40 і Твіну-60 відповідно дорівнюють $1.46 \cdot 10^{-2}$, $5.27 \cdot 10^{-5}$ і $3.98 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

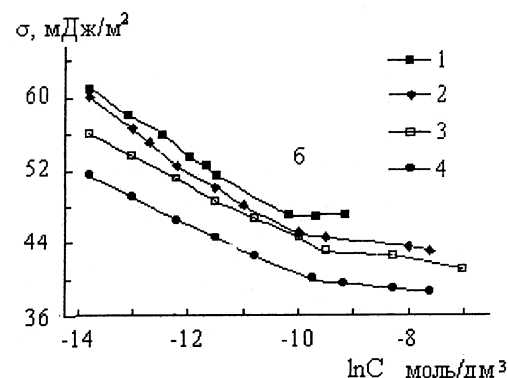
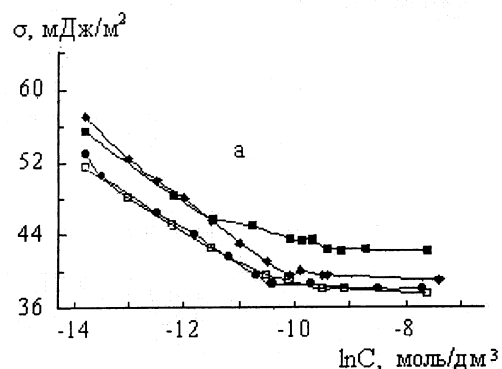
Встановлено, що суміш ХДДП з Твіном-40 в усьому діапазоні їх мольних співвідношень і суміш ХДДП з Твіном-60 з великим вмістом у змішаному розчині катіонної ПАР виявляють синергізм у процесі змішаного мицелюутворення. Синергізм полягає в тому, що експериментальні значення ККМ вказаних сумішей ПАР досягаються при значеннях ККМ в 2.5—4.4 рази менших (таблиця) за значення ККМ, розраховані за рівнянням Ланге [8]:

$$\frac{1}{\text{ККМ}_{\text{сум}}} = \frac{n}{\text{ККМ}_1} + \frac{(1-n)}{\text{ККМ}_2}, \quad (1)$$

де ККМ_1 , ККМ_2 і $\text{ККМ}_{\text{сум}}$ — критичні концентрації мицелюутворення індивідуальних Твінів, ХДДП та їх бінарних сумішей відповідно; n — мо-

Параметри мицелюутворення ХДДП і Твіну при фіксованій мольній частці Твіну (n) в змішаному водному розчині

n	ККМ _{експ}	ККМ _{розра}	ККМ _{розра}	ККМ ₂	x^m	$-\beta^m$	$-\Delta G^0_{\text{міц}}$, кДж/моль
	моль/дм ³		ККМ _{експ}	ККМ _{експ}			
ХДДП—Твін-40							
0.0	$1.46 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	20.6
0.3	$3.95 \cdot 10^{-5}$	$17.42 \cdot 10^{-5}$	4.4	369	0.69	11.2	24.7
0.5	$3.95 \cdot 10^{-5}$	$10.50 \cdot 10^{-5}$	2.7	369	0.73	9.3	24.7
0.7	$2.96 \cdot 10^{-5}$	$7.52 \cdot 10^{-5}$	2.5	493	0.75	10.1	25.4
1.0	$5.27 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	24.0
ХДДП—Твін-60							
0.0	$1.46 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	20.6
0.3	$5.05 \cdot 10^{-5}$	$13.18 \cdot 10^{-5}$	2.6	289	0.73	8.6	24.1
0.5	$7.61 \cdot 10^{-5}$	$7.94 \cdot 10^{-5}$	1.0	192	0.95	3.4	23.1
0.7	$5.95 \cdot 10^{-5}$	$5.68 \cdot 10^{-5}$	1.0	245	—	—	23.7
1.0	$3.98 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	24.7



Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів: 1 — індивідуальних Твіну-40 (а), Твіну-60 (б) і бінарних сумішей ХДДП—Твін з різною мольною часткою Твіну (n) в змішаному розчині: 2 — 0.3; 3 — 0.5; 4 — 0.7.

льна частка Твіну в змішаному розчині.

Ідеальне змішування компонентів спостерігається у випадку сумішей ХДДП і Твіну-60 з мольною часткою (n) Твіну-60 у змішаному розчині 0.5 і 0.7: експериментальні значення їх ККМ співпадають з розрахунковими значеннями ККМ (таблиця). Причиною негативного відхилення від ідеальної поведінки в процесі змішаного міцелоутворення (синергізм по ККМ) зазначених вище сумішей ПАР є утворення в об'ємі водних розчинів нових супрамолекулярних структур (змішаних міцел). Їх склад, розрахований за рівнянням Рубіна [9]:

$$\frac{(x^m)^2 \ln(n\text{ККМ}_{\text{сум}}/x^m\text{ККМ}_1)}{(1-x^m)^2 \ln[(1-n)\text{ККМ}_{\text{сум}}/(1-x^m)\text{ККМ}_2]} = 1, \quad (2)$$

де x^m — мольна частка Твіну в змішаній міцелі, суттєво залежить від мольного співвідношення компонентів у змішаному розчині та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі нейоногенної ПАР.

Із даних таблиці також видно, що введення незначної кількості Твіну в розчин ХДДП приводить до зменшення його ККМ₂(ХДДП) на три порядки, полегшуючи таким чином процес міцелоутворення. Зворотний вплив катіонної ПАР на процес міцелоутворення нейоногенної ПАР є менш явним. До речі, аналогічне спостерігалось і у ряді робіт [10, 11].

З ростом мольної частки Твіну в змішаному розчині з ХДДП його мольна частка в змішаних міцелах зростає від 0.69 до 0.75 для системи ХДДП—Твін-40 і від 0.73 до 0.95 для системи ХДДП—Твін-60. При мольній частці (n) Твіну-60 $n > 0.5$ у змішаному розчині утворюються міцели, що складаються тільки з молекул нейоногенної ПАР, тобто спостерігається антагоністичний ефект у процесі їх змішаного міцелоутворення. Це, напевно, обумовлено впливом стеричного фактору: молекули довголанцюгового Твіну-60 при їхньому надлишку, скопичуються в агрегати — міцели, екранують оточуючий простір, не даючи можливості коротколанцюговим молекулам (йонам) ХДДП розташуватися в них.

Синергізм, що спостерігається при утворенні в досліджуваних системах ПАР певного складу змішаних міцел з переважним вмістом у них нейоногенної ПАР, може бути пояснений зміною в щільності упакування молекул (йонів) ПАР у міцелах з викривленою поверхнею. Цим фактором частково пояснюються відмінності у характері залежності енергетичних характеристик процесу

міцелоутворення ($\beta^m, \Delta G_{\text{міц}}^0$) від складу змішаного розчину (таблиця).

Кількісно взаємодію ПАР у змішаних міцелах оцінювали за величиною параметра міжчастинкової взаємодії (β^m) [9]:

$$\beta^m = \frac{\ln(n\text{ККМ}_{\text{сум}}/x^m\text{ККМ}_1)}{(1-x^m)^2}. \quad (3)$$

Негативні значення параметра міжчастинкової взаємодії вказують на існуюче надлишкове притягання між компонентами суміші в змішаних міцелах.

Величини параметра β^m суттєво залежать від складу змішаного розчину. Незалежно від довжини вуглеводневого радикалу в молекулі нейоногенної ПАР синергетичні ефекти при утворенні змішаних міцел реалізуються для еквімолярних сумішей ХДДП—Твін та для сумішей з невеликим вмістом у розчині нейоногенної ПАР.

На реалізацію електростатичного механізму взаємодії катіонної та нейоногенної ПАР у процесі їх змішаного міцелоутворення вказують досить високі значення (за абсолютною величиною) параметра β^m : від -3.39 до -11.2 (таблиця). Механізм, близький до електростатичного, посилюється гідрофобними взаємодіями і утворенням водневих зв'язків.

Вільну енергію Гіббса міцелоутворення ($\Delta G_{\text{міц}}^0$) бінарних сумішей ХДДП з Твінами розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{міц}}^0 = RT \ln \text{ККМ}_{\text{сум}}. \quad (4)$$

Розрахунок $\Delta G_{\text{міц}}^0$ для індивідуального ХДДП проводили з урахуванням коефіцієнта 2 і дисоціації ПАР на йони [12]. Дані по значенням $\Delta G_{\text{міц}}^0$ наведено у таблиці.

Процес змішаного міцелоутворення в бінарних сумішах ХДДП—Твін-40, ХДДП—Твін-60 є термодинамічно більш вигідним (таблиця), ніж у випадку процесу міцелоутворення індивідуального ХДДП.

ВИСНОВКИ. Таким чином, виявлений максимальний синергетичний ефект у процесі змішаного міцелоутворення ПАР при мольному співвідношенні компонентів 0.7 (ХДДП) : 0.3 (Твін) може бути врахований технологами при виготовленні косметичних препаратів, синтетичних миючих засобів, до складу яких входять синергетичні комбінації ПАР. Так, з метою зменшення руйнуючої дії існуючих миючих засобів (які мі-

стять фосфати, силікати, луѓи) і пошкодження скляних волокон при їх підготовці до хімічної металізації рекомендуємо використовувати в якості миючих засобів суміші ХДДП—Твін-40 різного складу, суміш ХДДП—Твін-60 з невеликим вмістом Твіну.

РЕЗЮМЕ. Установлені механізм і умови утворення супрамолекулярних структур хлорид додецилпіридинію—Твін (Твін-40, Твін-60) в об'ємі сумішаних водних розчинів. Проведені в межах теорії регулярних розчинів розрахунок складу новоутворених, параметра міжчастинкового взаємодіяння і стандартної вільної енергії Гіббса сумішаного мицеллоутворення катіон-неіоногенних поверхню-активних речовин.

SUMMARY. The mechanism and conditions of formation supramolecular structures dodecylpyridinium chlorides—Tween (Tween-40, Tween-60) in volume of the mixed aqueous solutions are established. It is lead within the framework of the theory of regular solutions calculation of structure new formations, parameter of interpartial interaction and standard free energy Gibbs mixed micellization cationic-nonionic surfactants.

1. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). -М.: Инлитиздат, 1953.
2. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение / Под ред. А.А. Абрамзона. -Л.: Химия, 1988.
3. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л: Химия, 1991. -С. 60—82.
4. Стрельцова О.О., Волювач О.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 5. -С. 46—50.
5. Стрельцова О.О., Мунтян О.Г., Волювач О.В. // Там же. -2002. -68, № 4. -С. 91—94.
6. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. -М.: Химия, 1982.
7. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
8. Lange H., Beck K.-H. // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. -1973. -251, № 5. -S. 424—431.
9. Rubingh D.N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. -New York; London: Plenum Press., 1979. -Vol. 1. -P. 337.
10. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. -2002. -64, № 2. -С. 249—256.
11. Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И. // Там же. -2009. -71, № 2. -С. 256—261.
12. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб. Химия, 1992.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 05.05.2010

УДК 546.541.12.017

А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, А.М. Соломон, В.В. Цигика

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ SnSe_2 — Tl_2SnSe_3 — TlBiSe_2

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) аналізів, з використанням математичного моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах на ЕОМ, досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі SnSe_2 — Tl_2SnSe_3 — TlBiSe_2 , побудовано відповідну просторову діаграму стану.

ВСТУП. Зростаюче споживання енергоресурсів обумовлює створення та впровадження альтернативних джерел енергії, сприяє розробці ефективних термоелектричних матеріалів, які здатні взаємоперетворювати теплову енергію в електричну. Перспективними термоелектриками є ряд халькогенідів талію [1]. Науковий інтерес також викликають складні системи, утворені талійвмісними сполуками. Наявність відомостей щодо

характеру фізико-хімічної взаємодії у системах, де утворюються такі сполуки, дає можливість на науковій основі розробити технологічні умови одержання нових функціональних матеріалів на базі твердих розчинів та сплавів евтектичних сумішей, з вищими термоелектричними показниками, ніж вихідні індивідуальні сполуки.

У даній роботі представлено результати дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у

© А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, А.М. Соломон, В.В. Цигика, 2010