

О.В. Волювач, О.О. Стрельцова

АДСОРБЦІЯ ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ІЗ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ ТВІНИ (ТВІН-40, ТВІН-60)

Проаналізовано в рамках теорії регулярних розчинів міжчастинкову взаємодію хлориду додецилпіридинію (ХДДП) і Твіну (Твін-40, Твін-60) на межі розділу фаз розчин—повітря. Визначено склад і встановлено механізм утворення змішаних адсорбційних шарів. Проведено порівняльну характеристику адсорбційних властивостей ХДДП у присутності Твіну-40 і Твіну-60 у залежності від мольного співвідношення компонентів, довжини вуглеводного радикалу нейоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР). Розраховано значення максимальної адсорбції, поверхневої активності, площі, що займає ПАР, і величини вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі розділу фаз бінарний розчин ПАР—повітря.

Ефективність дії сумішей поверхнево-активних речовин (ПАР) значною мірою визначається колоїдно-хімічними властивостями їх водних розчинів [1, 2]. Тому на сьогоднішній день актуальними є дослідження, направлені на вивчення процесів адсорбції ПАР на різних межах розділу фаз, з'ясування особливостей поведінки катіонних ПАР у присутності деяких нейоногенних ПАР на межі розділу фаз розчин—повітря. Все це дозволить розширити область їх застосування в багатьох технологічних процесах.

Мета роботи — провести кількісний аналіз міжчастинкової взаємодії хлориду додецилпіридинію з Твіном-40 і Твіном-60 на межі розділу фаз розчин—повітря і дослідити адсорбційні властивості ПАР (максимальну адсорбцію, поверхневу активність, площу, що займає ПАР, і величину вільної енергії Гіббса адсорбції) в залежності від їх мольного співвідношення у бінарному розчині та довжини вуглеводного радикалу в молекулі Твіну.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. В якості об'єктів дослідження були вико-

ристані індивідуальні катіонна (хлорид додецилпіридинію — ХДДП) та нейоногенні (Твін-40, Твін-60 — Tw-40, Tw-60) ПАР, представлені в табл. 1, та бінарні розчини ХДДП з Tw-40 і Tw-60 різного складу. Їх вибір був обумовлений доступністю, доброю розчинністю у воді (використання Tw у харчовій та парфумерній промисловостях) [3, 4].

Бінарні розчини ХДДП з Tw-40 і Tw-60 певного складу одержували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР, приготовлених із препаратів фірми Acros Organic марки ч.д.а. без додаткової очистки на бідистильованій воді з наступним розбавленням. Величину мольної частки (n) нейоногенної ПАР у змішаних розчинах з ХДДП змінювали від 0.3 до 0.7.

Поверхневий натяг (σ) розчинів ПАР вимірювали методом Вільгельмі (метод пластинки, що втягується) при кімнатній температурі. Попередні кінетичні дослідження показали, що рівноважні значення поверхневого натягу бінарних сумішей ХДДП—Tw встановлюються протягом 2.5 год [5].

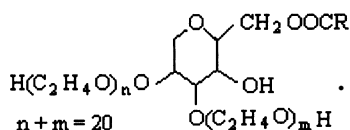
Аналіз адсорбції ХДДП у присутності Твінів

Т а б л и ц я 1

Використані поверхнево-активні речовини

ПАР	Формула	Молярна маса, г/моль	ККМ·10 ⁵ , моль/л
ХДДП (хлорид додецилпіридинію)	$[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Cl$	283.5	12.0
Твін-40 (оксигетильований монопальмітат сорбітану)	$R = C_{15}H_{31}$	1275.6	6.0
Твін-60 (оксигетильований моностеарат сорбітану)	$R = C_{17}H_{35}$	1303.6	4.0

П р и м і т к а. Загальна формула Твінів:



© О.В. Волювач, О.О. Стрельцова, 2011

здійснювали в рамках теорії регулярних розчинів на основі псевдофазної моделі, використовуючи підхід Розена, розповсюдженого уявлення Рубіна про процес змішаного міцелоутворення на процес адсорбції ПАР на межі розділу фаз бінарний розчин ПАР—повітря [6].

Експериментально встановили (табл. 2), що значення молярної концентрації бінарних розчинів ХДДП з Tw-40 і Tw-60 ($C_{1,2}^\sigma$) різного складу, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу (σ), є нижчими за значення молярної концентрації ПАР, ніж розраховані за рівнян-

Т а б л и ц я 2

Значення мольної частки (x^σ) Твіну і параметра міжмолекулярної взаємодії компонентів (β^σ) у змішаних адсорбційних шарах при вибраних значеннях поверхневого натягу (σ) і фіксованій мольній частці (n) Твіну в бінарному розчині з ХДДП

n (Tw)	(R ₁₂) ХДДП – Tw-40 (R ₁₅)				(R ₁₂) ХДДП – Tw-60 (R ₁₇)			
	x^σ	$-\beta^\sigma$	$-\ln C_{1,2}^\sigma$ [моль/л]		x^σ	$-\beta^\sigma$	$-\ln C_{1,2}^\sigma$ [моль/л]	
			розрах.	експер.			розрах.	експер.
$\sigma = 48$ мДж/м ²								
0.0	—	—	7.3	7.3	—	—	7.3	7.3
0.3	—	—	10.8	12.0	0.61	8.09	9.3	10.9
0.5	0.67	11.93	11.3	13.0	0.62	9.84	9.8	11.6
0.7	0.72	10.97	11.7	12.9	0.62	13.30	10.1	12.4
1.0	—	—	12.0	12.0	—	—	10.4	10.4
$\sigma = 49$ мДж/м ²								
0.0	—	—	7.7	7.7	—	—	7.7	7.7
0.3	—	—	11.1	12.2	0.61	8.02	9.6	11.2
0.5	0.67	10.99	11.6	13.2	0.62	9.09	10.1	11.8
0.7	0.72	10.33	12.0	13.1	0.62	13.28	10.4	12.7
1.0	—	—	12.3	12.3	—	—	10.7	10.7
$\sigma = 50$ мДж/м ²								
0.0	—	—	8.0	8.0	—	—	8.0	8.0
0.3	—	—	11.4	12.4	0.60	7.94	9.8	11.5
0.5	0.67	11.45	11.9	13.5	0.62	9.09	10.3	12.0
0.7	0.72	10.93	12.2	13.4	0.62	14.03	10.6	13.0
1.0	—	—	12.6	12.6	—	—	10.9	10.9
$\sigma = 51$ мДж/м ²								
0.0	—	—	8.4	8.4	—	—	8.4	8.4
0.3	—	—	11.6	12.7	0.61	7.90	10.1	11.7
0.5	0.67	10.99	12.1	13.7	0.63	9.22	10.6	12.2
0.7	0.72	10.34	12.5	13.6	0.62	14.71	10.9	13.4
1.0	—	—	12.8	12.8	—	—	11.2	11.2

ням Ланге (враховує ідеальне змішування компонентів) [6]:

$$\frac{1}{C_{1,2}^\sigma} = \frac{n}{C_1^\sigma} + \frac{(1-n)}{C_2^\sigma}, \quad (1)$$

де n — мольна частка Tw у змішаному розчині; C_1^σ і C_2^σ — молярні концентрації індивідуальних Tw і ХДДП відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу. Це свідчить про утворення на межі розділу фаз розчин—повітря змішаних адсорбційних шарів.

Молярні концентрації індивідуальних (C_1^σ , C_2^σ) і бінарних ($C_{1,2}^\sigma$) розчинів ПАР визначали при фіксованому значенні поверхневого натягу ($\sigma = \text{const}$, $\sigma = 48, 49, 50, 51$ мДж/м²).

Розрахунок складу змішаних адсорбційних шарів (x^σ) і параметра міжмолекулярної взаємодії (β^σ) ПАР здійснювали за формулами [7]:

$$\frac{(x^\sigma)^2 \ln(n C_{1,2}^\sigma / x^\sigma C_1^\sigma)}{(1-x^\sigma)^2 \ln[(1-n) C_{1,2}^\sigma / (1-x^\sigma) C_2^\sigma]} = 1, \quad (2)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(n C_{1,2}^\sigma / x^\sigma C_1^\sigma)}{(1-x^\sigma)^2}, \quad (3)$$

де x^σ — мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі розділу фаз розчин—повітря.

У вузькій обраній області значень поверхневого натягу (48—51 мДж/м²), де виконуються додаткові умови синергізму: $\beta^\sigma < 0$; $|\ln(C_1^\sigma / C_2^\sigma)| < |\beta^\sigma|$, оцінили вплив складу бінарного розчину ПАР, довжини вуглеводневого радикалу в молекулі нейногенної ПАР і значення поверхневого натягу на склад змішаних адсорбційних шарів (табл. 2).

Оскільки ізотерма поверхневого натягу розчину ХДДП, що містить Tw-40 з $n(\text{Tw-40}) = 0.3$, при вибраних значеннях σ перетинається з ізотермою поверхневого натягу розчину індивідуального Tw-40, то не було сенсу розраховувати склад адсорбційного шару: він утворений молекулами Tw-40.

Із даних, представлених в табл. 2, видно, що адсорбційні шари виявляються дещо збагаченими молекулами нейногенних ПАР у досить широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів у розчи-

ні. Зі збільшенням мольної частки (n) Тв у змішаних розчинах їх мольна частка в змішаних адсорбційних шарах зростає від 0.67 до 0.72 для системи ХДДП—Тв-40 і від 0.60 до 0.63 для системи ХДДП—Тв-60, що зв'язано з більшою поверхневою активністю Твінів у порівнянні з поверхневою активністю ХДДП (табл. 2). При фіксованому мольному співвідношенні компонентів у бінарному розчині зі зменшенням значення σ склад змішаних адсорбційних шарів у малій ділянці $\Delta C_{1,2}^\sigma$ практично не змінюється.

Максимальне значення (за абсолютною величиною) параметра міжмолекулярної взаємодії β^σ ПАР у змішаних адсорбційних шарах на межі розділу фаз розчин—повітря спостерігається як при еквімолярному співвідношенні компонентів для системи ХДДП—Тв-40, так і при $n(\text{Тв-60}) = 0.7$ для системи ХДДП—Тв-60, і змінюється від -10.99 до -11.93 і від -13.28 до -14.71 відповідно. Такі високі значення (за абсолютною величиною) параметра β^σ , які, до речі, спостерігалися й іншими дослідниками [8, 9], свідчать, що механізм утворення змішаних адсорбційних шарів на межі розділу фаз розчин—повітря пов'язаний з дією електростатичних і гідрофобних взаємодій. Зміна параметра міжмолекулярної взаємодії ХДДП і Тв (Тв-40, Тв-60) у змішаних адсорбційних шарах у залежності від складу і загальної молярної концентрації бінарного розчину пов'язана з різницею в будові адсорбційних шарів, а саме зі зміною відносного вмісту в них молекул нейногенної ПАР і щільністю їх упакування.

Для розрахунку зміни стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі розділу фаз розчин—повітря ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) використовували рівняння Ленгмюра [2]:

$$\Delta G_{\text{адс},1} = -RT \ln\left(\frac{\Gamma}{\delta \cdot C}\right) \quad (4)$$

(δ — товща адсорбційного шару ПАР, яка в першому наближенні дорівнює $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ м; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; Γ — величина адсорбції ПАР), що характеризує виграш енергії від переходу ПАР із об'єму розчину на поверхню.

Величину адсорбції ХДДП і Тв із розбавлених індивідуальних водних розчинів розраховували за рівнянням Гіббса відповідно з урахуванням і без урахування коефіцієнту 1/2 [10]:

$$\Gamma = -\frac{1}{2} \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}; \quad (5) \quad \Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (6)$$

Знайдені за рівнянням (4) значення екстраполювали до нульової концентрації ПАР, тобто до ідеального розчину, і отримували $\Delta G_{\text{адс},I}^0$ (стандартний стан — $C_{\text{ПАР}} = 1$ М).

З метою уникнення двох основних недоліків рівняння Ленгмюра — приблизних величин товщі адсорбційних шарів, утворених із індивідуальних і бінарних розчинів ПАР, і величин адсорбції ПАР, отриманих шляхом графічної обробки ізотерм поверхневого натягу, для розрахунку величини адсорбції $\Delta G_{\text{адс}}^0$, на наш погляд, слід використовувати рівняння [11]:

$$\Delta G_{\text{адс},II}^0 = RT \ln\left(\frac{C}{\pi}\right), \quad (7)$$

де $\pi = \Delta\sigma$ — поверхневий тиск змішаного адсорбційного шару; C — концентрація змішаного розчину ПАР (стандартний стан — $C_{\text{ПАР}} = 1$ М, $\pi = 1$ мДж/м²).

Зіставлення значень стандартних вільних енергій Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАР на межі розділу фаз розчин—повітря, розрахованих за рівняннями (4) і (7), зі значеннями стандартних вільних енергій Гіббса адсорбції ПАР із індивідуальних водних розчинів показало, що адсорбція ХДДП і Тв (Тв-40, Тв-60) із бінарних водних розчинів є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції з індивідуальних водних розчинів на межі розділу фаз розчин—повітря. Максимальне значення величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ спостерігається для ПАР з $n(\text{Тв}) \geq 0.5$ у бінарному розчині з ХДДП.

Мінімальні значення площі (S_{min}), що займає ПАР в адсорбційному шарі на межі розділу фаз розчин—повітря, розраховували за формулою:

$$S_{\text{min}} = \frac{1}{\Gamma_{\rightarrow\infty} \cdot N_A}, \quad (8)$$

де N_A — число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow\infty}$ — величина адсорбції ПАР при концентрації, що є достатньо близькою до насичення.

В області насичення змішаних адсорбційних шарів не було виявлено строго визначеної закономірності зміни величини адсорбції $\Gamma_{\rightarrow\infty}$ ХДДП у присутності Тв-60 в залежності від складу розчину, а в присутності Тв-40 величина адсорбції $\Gamma_{\rightarrow\infty}$ ХДДП зі збільшенням мольної частки Тв-40 у бінарному розчині зменшується від $2.33 \cdot 10^{-6}$ до $1.76 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (в області концентрацій $C < 1 \cdot 10^{-5}$ М), що приводить до збільшення площі, яку займає ПАР у змішаному адсорбційному ша-

рі (табл. 3). У табл. 3 також представлені величини поверхневої активності ХДДП і Твінів в індивідуальних і бінарних розчинах різного складу, що розраховували відповідно за методом Петіка (g) [12]:

$$g = \left(-\frac{d\pi}{dC} \right)_{c \rightarrow 0}, \quad (9)$$

де π — поверхневий тиск, який дорівнює $\sigma_0 - \sigma$ (σ_0 — поверхневий натяг чистої води, σ — поверхневий натяг розчину ПАР з об'ємною концентрацією C).

Т а б л и ц я 3

Основні параметри адсорбції ХДДП, Тw-40, Тw-60 із індивідуальних і бінарних водних розчинів

n (Тw)	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_{\min} , Å ²	g_{II} , Дж·м/моль	$-\Delta G_{\text{адс, I}}^0$	$-\Delta G_{\text{адс, II}}^0$
				кДж/моль	
ХДДП – Тw-60					
0.0	1.15	144.40	1.94	28.6	34.4
0.3	2.06	0.73	11.30	32.4	39.6
0.5	1.98	83.72	11.90	33.7	39.7
0.7	2.28	72.92	21.20	34.5	41.1
1.0	1.60	103.80	7.80	32.2	39.1
ХДДП – Тw-40					
0.0	1.15	144.40	1.94	28.6	34.4
0.3	2.33	71.43	12.35	33.5	35.7
0.5	1.84	90.37	22.80	34.0	36.0
0.7	1.76	94.19	22.80	34.6	36.0
1.0	1.54	107.90	16.05	29.6	35.9

Поверхнева активність Твінів більша за поверхневу активність ХДДП, що обумовлено наявністю в їх складі довголанцюгового радикалу. Поверхнева активність ХДДП у бінарних розчинах поступово зростає (від 1.94 до 22.80 (Дж·м)/моль) по мірі збільшення вмісту в розчині нейоногенної ПАР.

Резюмуючи викладене вище, слід зазначити, що введення в розчин хлориду додецилпіридинію Твінів різних марок (Твін-40, Твін-60) у певних пропорціях приводить до утворення “супрамолекулярних структур” з покращеними адсорбційними властивостями в достатньо розбавлених водних розчинах, про що свідчить негативне відхилення від ідеальної поведінки ПАР у процесі їх адсорбції на межі розділу фаз розчин—повітря. Склад змішаних адсорбційних шарів дещо збагачений молекулами нейоногенних ПАР. Максимальний синерге-

тичний ефект у процесі адсорбції спостерігається при еквімолярному співвідношенні ХДДП і Твіну-40 у розчині, а також при великому вмісті у бінарному розчині Твіну-60. Поверхнева активність ХДДП у присутності Твіну-40 більша, ніж у присутності Твіну-60 при фіксованому мольному співвідношенні компонентів і поступово зростає із збільшенням вмісту нейоногенної ПАР у розчині.

Отримані результати можуть бути враховані технологами на тих стадіях процесу (флотація, нафтопереробка, відділка тканин, виробництво синтетичних миючих засобів тощо), де значну роль відіграють адсорбційні властивості ПАР—ПАР, і рекомендовані фахівцям, які займаються удосконаленням флотаційного та адсорбційного методів вилучення ПАР різної природи із технологічних водних розчинів.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано в рамках теорії регулярних розтворів міжчастичне взаємодіяння хлорида додецилпіридинія (ХДДП) і Твіна (Твін-40, Твін-60) на границі розділу фаз розчин—воздух. Определен состав и установлен механизм образования смешанных адсорбционных слоев. Проведена сравнительная характеристика адсорбционных свойств ХДДП в присутствии Твина-40 и Твина-60 в зависимости от мольного соотношения компонентов, длины углеводородного радикала неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Рассчитаны значения максимальной адсорбции, поверхностной активности, площади, которую занимает ПАВ, и величины свободной энергии Гиббса адсорбции ПАВ на границе раздела фаз бинарный раствор ПАВ—воздух.

SUMMARY. It is analysed within the framework of the theory of regular solutions interpartial interaction of dodecylpyridinium chloride (DDPCl) and the Tween (Tween-40, Tween-60) at the phase interface solution—air. The structure is determined and the mechanism of formation mixed adsorption layers is established. The comparative characteristic adsorption properties of DDPCl at the presence of the Tween-40 and the Tween-60 are carried out depending on molar ratio of components, the length of hydrocarbon radical nonionic surfactants. Values of the maximal adsorption, of surface activity, the area, falling a surfactant, and values and free energy Gibbs of adsorption of the surfactants at the phase interface binary surfactant solution—air are designed.

1. Шевердяев О.Н., Белов П.С., Шкитов А.М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы / Под ред. П.С. Белова. -М.: Изд-во ВЗПИ, 1992.
2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.

-
3. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. -М.: Химия, 1982.
 4. *Поверхностно-активные вещества: Справочник* / Под ред. А.А. Абрамзона, В.В. Бочарова, Г.М. Гаевой и др. -Л.: Химия, 1979.
 5. *Voluvach O.V., Streltsova E.A., Yegortseva V.A.* // Abstr. XI Polish-Ukrainian Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications". -Poland, 2007. -P. 174.
 6. *Lange H., Beck K.-H.* // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. -1973. -**251**, № 5. -S. 424—431.
 7. *Rosen M.J.* Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scameron. -Washington: Amer. Chem. Soc., 1986.
 8. *Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д.* // Коллоид. журн. -2002. -**64**, № 2. -С. 249—256.
 9. *Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И.* // Там же . -2009. -**71**, № 2. -С. 256—261.
 10. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб.: Химия, 1992.
 11. *Бабак В.Г., Павлов А.Н., Свитова Т.Ф. и др.* // Коллоид. журн. -1996. -**58**, № 1. -С. 5—12.
 12. *Betts J.J., Petica B.A.* // Trans Faraday Soc. -1960. -**56**, № 10. -P. 1515—1528.