

PACS numbers: 81.16.Dn, 81.16.Fg, 82.20.Yn, 82.30.Vy, 82.33.Nq, 82.70.Uv, 83.80.Qr

Влияние солюбилизации на электрокинетические свойства коллоидных растворов ПАВ

О. Л. Жигалова, О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 9,
220072 Минск, Беларусь*

Изучено влияние солюбилизации на электрокинетические свойства коллоидных растворов катионных ПАВ на основе октадецилпропилендиамин и алкиламидополиамин. Показано, что введение многоатомных спиртов и гексана в водные растворы ПАВ на основе алкиламидополиамин приводит к росту ξ -потенциала мицелл, что обусловлено изменением области существования устойчивых коллоидных систем. По эффективности действия гидротропы образуют следующий ряд: этиленгликоль > гексан > глицерин. Введение данных соединений в растворы диамина оказывает незначительное влияние на электрокинетические характеристики системы.

Вивчено вплив солюбілізації на електрокінетичні властивості кольоїдних розчинів катіонних ПАВ на основі октадецилпропілендіаміну і алкіламідополіаміну. Показано, що додавання багатоатомових спиртів і гексану у водяні розчини ПАВ на основі алкіламідополіаміну призводить до зростання ξ -потенціалу міцель, що обумовлено зміною області існування стійких кольоїдних систем. За ефективністю дії гідротропи утворюють наступний ряд: етиленгліколь > гексан > гліцерин. Додавання зазначених сполук у розчини діаміну має незначний вплив на електрокінетичні характеристики системи.

An influence of solubilisation on electrokinetic properties of colloidal solutions of cationic surfactants based on octadecylpropylendiamine and alkylamidopolyamine is investigated. As shown, the introduction of polyatomic spirits and hexane into water solutions of surfactants based on alkylamidopolyamine results in growth of the micelles' ξ -potential, which is caused by change of existence area of steady colloidal systems. Efficiency of hydro-tropic-substances' action forms the series as follows: ethylene glycol > hexane > glycerine. Introduction of these compounds into diamine solutions exerts insignificant influence on electrokinetic characteristics of a system.

Ключевые слова: солюбилизация, коллоидные растворы ПАВ, ξ -потенци-

ал мицелл.

(Получено 28 сентября 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших современных направлений в коллоидной химии является создание супрамолекулярных ансамблей с контролируемыми свойствами и структурой. Структурно-организованные микроэмульсионные среды как термодинамически устойчивые системы, содержащие надмолекулярные самоорганизованные ансамбли поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладают рядом уникальных свойств: наличием большого избытка энергии, связанного с высокоразвитой межфазной поверхностью раздела, лиофильностью, высокой дисперсностью, большой подвижностью и узким диапазоном распределения капель по размерам [1].

Основой, на базе которой разрабатываются микроэмульсии с заданными коллоидно-химическими характеристиками, является детальное исследование электрокинетических явлений в поверхностных слоях, которые связаны с распределением в них электрических зарядов, и возникновением скачков потенциала в поверхностях раздела фаз. Электрокинетический потенциал поверхности является одной из немногих электрических характеристик частиц дисперсной системы, доступной прямому экспериментальному определению вне зависимости от агрегатного состояния, химической природы частиц и топологических особенностей дисперсных систем [2]. Этим определяется его исключительно важная роль при разработке оптимального состава при создании агрегативно устойчивых ультрадисперсных систем. Одним из способов получения таких систем является солюбилизация органических соединений мицеллярными растворами ПАВ. Введение солюбилизаторов позволяет регулировать фазовое поведение ПАВ в растворе и строение мицелл, что приводит к образованию термодинамически устойчивых коллоидных систем [3].

Целью работы — изучение влияния солюбилизации на электрокинетические свойства коллоидных растворов ПАВ.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили катионные ПАВ на основе диаминов — октадецилпропилендиамин и полиаминов — алкиламидополиамин (коммерческие продукты фирмы СЕСА (Франция)) и солюбилизаторы — этиленгликоль, глицерин и гексан.

ζ -потенциал водных растворов ПАВ определяли с использовани-

ем установки микроэлектрофорометр Zetaphoremeter IV (Франция). Принцип работы прибора основан на измерении электрофоретической подвижности частиц, с использованием которой рассчитывается по уравнению Гельмгольца–Смолуховского (1) величина ξ -потенциала [3]:

$$\xi = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon E}, \quad (1)$$

где η — вязкость жидкости; u_0 — постоянная линейная скорость жидкости; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная); ε — диэлектрическая проницаемость среды; E — напряженность внешнего электрического поля.

Водные растворы ПАВ были приготовлены последовательным разбавлением исходного раствора ПАВ при постоянном значении рН, равном 2,0. Гликоли и гексан в водные растворы ПАВ вводили в количестве 1% (масс. об.). Системы интенсивно перемешивали и выдерживали до установления равновесия. Измерения электрокинетических характеристик проводили в изотермических условиях при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

На рисунке 1 представлена зависимость ξ -потенциала водных растворов ПАВ от их концентрации.

Как видно из рис. 1, при малых концентрациях полиамина (кривая 1) ξ -потенциал вначале растет, достигая максимального значения 21 мВ, а затем происходит его незначительное снижение с выходом кривой на плато. В растворах диамина (область низких концентраций, кривая 2) наблюдается аналогичная картина. Однако, в отличие от первого случая, в области высоких концентраций диамина знак ξ -потенциала меняется на противоположный, что вызва-

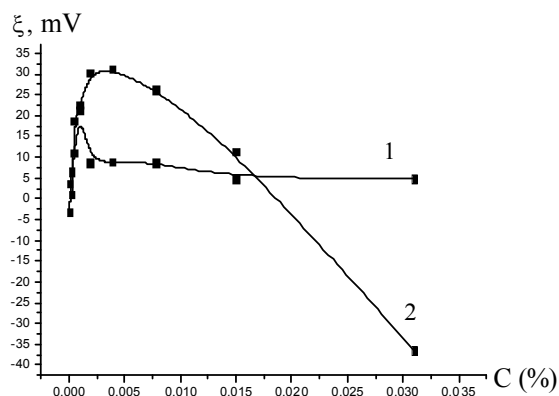


Рис. 1. Зависимость ξ -потенциала от концентрации водных растворов ПАВ: 1 — полиамин; 2 — диамин.

но, по-видимому, перезарядкой коллоидных частиц.

Есть основания предположить, что область максимальных значений ξ -потенциала соответствует области мицеллообразования в растворах данных ПАВ, а концентрация в экстремумах кривых соответствует критическим концентрациям мицеллообразования (ККМ), выше которых в растворе самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрорегетерогенную систему. Значения ККМ полиамина и диамина составляют $9,7 \cdot 10^{-4}\%$ и $3,9 \cdot 10^{-3}\%$, соответственно. Следовательно, мицеллообразование в растворах полиамина наблюдается в области более низких концентраций, что связано, вероятно, с химическим строением и конфигурацией его углеводородных радикалов, с наличием двойных связей и гетероатомов в цепи. В растворах же диамина образование мицелл происходит в области более высоких концентраций.

Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ в этом случае приводит уже к образованию мицеллярных агрегатов глобулярной формы в растворе [4], что также связано с химическим строением диамина, к падению ξ -потенциала и к перезарядке коллоидных частиц.

Как известно [5], фазовое поведение ПАВ можно эффективно регулировать введением органических соединений в растворы ПАВ. Механизм их действия обусловлен несколькими факторами: нарушением нативной структуры воды и ослаблением гидрофобных взаимодействий; нарушением жидкокристаллического порядка и образованием смешанных мицелл. Введение в дисперсию мицеллообразующих ПАВ органических соединений может в зависимости от их природы либо затруднять мицеллообразование, либо способствовать этому процессу.

Введение спиртов в растворы полиамина увеличивает ξ -потенциал системы (рис. 2) по сравнению с исходным раствором. Этиленгликоль повышает растворимость ПАВ, тем самым существенно расширяя область существования сферических мицелл, что и подтверждается значениями электрокинетических характеристик, в то время как введение глицерина производит незначительный эффект.

Гликоли хорошо растворимы в воде, и только небольшое число их молекул проникает в мицеллу в результате равновесного межфазного распределения [3]. Многоатомные спирты упрочняют структуру воды, что проявляется в снижении электрофоретической подвижности ионов ПАВ с 2,1 до 0,83 (мкм/с)/(В/см), и, как следствие, в повышении агрегативной устойчивости системы.

Введение гексана в водные растворы полиамина также приводит к увеличению ξ -потенциала системы по сравнению с исходным коллоидным раствором. Способ включения молекул гексана в мицеллы, отличен от способа включения гликолей: молекула гексана

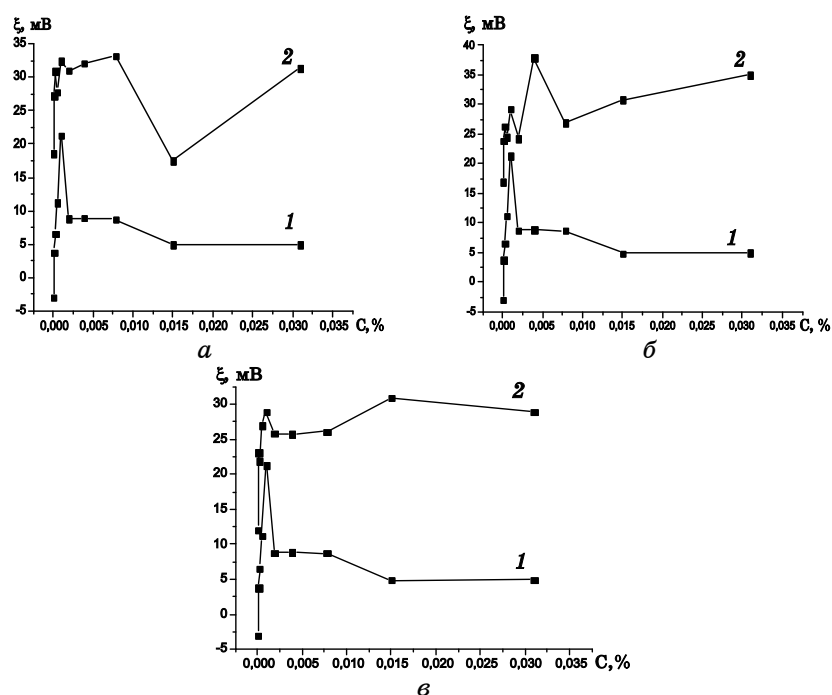


Рис. 2. Зависимость ξ -потенциала от концентрации водных растворов ПАВ: *а* — полиамин (1) и полиамин + этиленгликоль (2); *б* — полиамин (1) и полиамин + глицерин (2); *в* — полиамин (1) и полиамин + гексан (2).

проникает внутрь мицеллы, увеличивает ее объем, изменяя кривизну поверхности и относительные размеры.

Гликоли очень хорошо растворимы в воде, и только небольшое число их молекул проникает в мицеллу в результате равновесного межфазного распределения [3]. Многоатомные спирты упрочняют структуру воды, что проявляется в снижении электрофоретической подвижности ионов ПАВ с 2,1 до 0,83 (мкм/с)/(В/см), и, как следствие, в повышении агрегативной устойчивости полученной системы.

Введение гексана в водные растворы полиамиона также приводит к увеличению ξ -потенциала системы по сравнению с исходным коллоидным раствором. Способ включения молекул гексана в мицеллы, отличен от способа включения гликолей: молекула гексана проникает внутрь мицеллы, увеличивает ее объем, слегка изменяя кривизну поверхности и относительные размеры. Таким образом, введение гликолей и гексана в растворы полиамиона расширяет границы существования мицелл в растворе. На рисунке 3 представлены значения электрокинетических характеристик растворов диа-

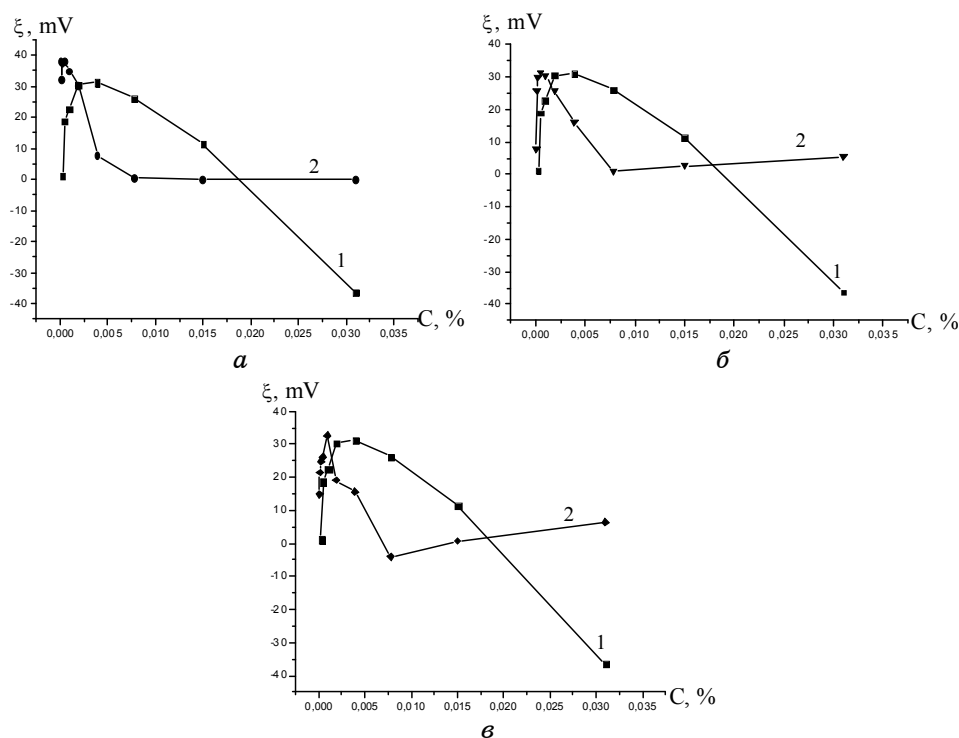


Рис. 3. Зависимость ξ -потенциала от концентрации водных растворов ПАВ: *а* — диамин (1) и диамин + этиленгликоль (2); *б* — диамин (1) и диамин + глицерин (2); *в* — диамин (1) и диамин + гексан (2).

мина в зависимости от природы солюбилизата.

Как показывает анализ экспериментальных данных, введение гликолей и гексана в растворы диамина незначительно увеличивает ξ -потенциал системы, по сравнению с исходным коллоидным раствором. По мере увеличения содержания в системе противоионов солюбилизата и сжатия двойного электрического слоя ξ -потенциал коллоидных частиц снижается практически до нуля и не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации. Следовательно, введение в дисперсию диамина органических соединений приводит к незначительному изменению электроповерхностных свойств системы и к сужению мицеллярной области.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что введение многоатомных спиртов и предельных углеводов в водные растворы полиамина приводит к расширению мицеллярной области и к росту ξ -потенциала мицелл. По эффективности действия гидротропы образуют следующий ряд: этиленгликоль > гексан > глицерин. Введение данных соединений в растворы диамина

оказывает незначительное влияние на электроповерхностные характеристики системы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что солюбилизация органических соединений мицеллярными растворами ПАВ приводит к росту ζ -потенциала мицелл, что обусловлено изменением области существования устойчивых коллоидных систем.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миттел, *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии* (Москва: Мир: 1980).
2. Е. Е. Бибик, *Журнал прикладной химии*, **78**, вып. 2: 225 (2005).
3. Ю. Г. Фролов, *Курс коллоидной химии* (Москва: Химия: 1988).
4. Н. А. Смирнова, *Успехи химии*, **74**, № 2: 138 (2005).
5. К. Шинода, Т. Накагава и др., *Коллоидные поверхностно-активные вещества* (Москва: ИЛ: 1966).