

15. Приходько Р.В., Сычев М.В., Астрелин И.М. и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, № 10. -С. 1573—1578.  
16. Das J., Patra B. S., Baliarsing N. et. al. // J. Colloid

Interface Sci. -2007. -316. -Р. 216—223.

17. Романова И.В., Лозовский А.В., Стрелко В.В. // Химия и технол. воды. -2005. -27, № 4. -С. 313—320.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 11.03.2008

УДК 544.77 : 661.185-3

М.Ю. Трифонова, С.В. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич

### ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследованы адсорбция на межфазной границе раствор—воздух и мицеллообразование (агрегирование) в водных растворах смесей поверхностно-активных веществ: неионогенное—катионное (оксиэтилированный нонилфенол—N-цетилпиридиний бромистый) и анионное—катионное (додецилсульфат натрия—N-цетилпиридиний бромистый). В изученных системах установлены эффекты синергизма по отношению к агрегированию и, для некоторых смесей, по отношению к снижению поверхностного натяжения, преобладание более активных компонентов в смешанных агрегатах и адсорбционных слоях на межфазной границе раствор—воздух. Установлено резкое уменьшение снижения поверхностного натяжения (антагонизм) в системе анионное—катионное поверхностно-активное вещество при преобладании в ней везикул. Обсужден механизм взаимодействия неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ в водных растворах.

Активное исследование систем, содержащих широко используемые на практике смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), обусловлено неаддитивностью свойств этих систем [1—5]. Такое неидеальное поведение принято связывать с наличием специфических взаимодействий между молекулами (ионами) ПАВ разных типов. Предварительное изучение свойств смесей ПАВ позволяет эффективно использовать их для управления процессами, протекающими в дисперсных системах. В теоретическом аспекте подобные исследования играют важную роль в моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ, а также в описании и объяснении различных коллоидно-химических процессов, связанных с присутствием ПАВ (адсорбции, смачивания, солубилизации и др.) [4, 5].

В то же время анализ литературы свидетельствует об отсутствии четких представлений о механизме взаимодействия в бинарных смесях неионогенного (НПАВ) и катионного ПАВ (КПАВ). Кроме того, у исследователей нет единого мнения о взаимосвязи между фазовым состоянием и поверхностным поведением смесей анионное—катионное ПАВ (АПАВ—КПАВ). Поэтому данная работа

посвящена изучению бинарных смесей двух типов: неионогенное—катионное (НПАВ—КПАВ) и анионное—катионное (АПАВ—КПАВ). Применен известный подход Рубина—Розена [6, 7], опирающийся на данные измерений поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) индивидуальных ПАВ и их смесей. Он позволяет количественно проанализировать состав и термодинамические характеристики смешанных мицелл и смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор—воздух в системах бинарных смесей ПАВ.

В работе были использованы N-цетилпиридиний бромистый (ЦПБ) марки ч., оксиэтилированный нонилфенол — АФ<sub>9</sub>-10 (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>10</sub>N), содержащий 99 % основного вещества, и предварительно однократно перекристаллизованный додецилсульфат натрия (ДДСН) марки ч. Растворы готовили на бидистиллированной воде, рН 6.5. Растворы индивидуальных ПАВ готовили в следующих интервалах концентраций: ЦПБ —  $4.6 \cdot 10^{-5}$ – $3.3 \cdot 10^{-3}$ ; АФ<sub>9</sub>-10 —  $9.3 \cdot 10^{-6}$ – $1.2 \cdot 10^{-3}$ ; ДДСН —  $3.7 \cdot 10^{-4}$ – $3.8 \cdot 10^{-2}$  М. Смеси АФ<sub>9</sub>-10—ЦПБ и ДДСН—ЦПБ изучены в концентрационных пределах  $7.3 \cdot 10^{-6}$ – $2.9 \cdot 10^{-3}$  и  $2.35 \cdot 10^{-6}$ – $1.2 \cdot 10^{-2}$  М соответственно. Мольная доля ( $\alpha$ ) НПАВ

© М.Ю. Трифонова, С.В. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич, 2009

и АПАВ (первых компонентов) в соответствующих смесях составляла 0,2, 0,5, 0,8. Все эксперименты проводили при температуре  $18 \pm 0,5$  °С.

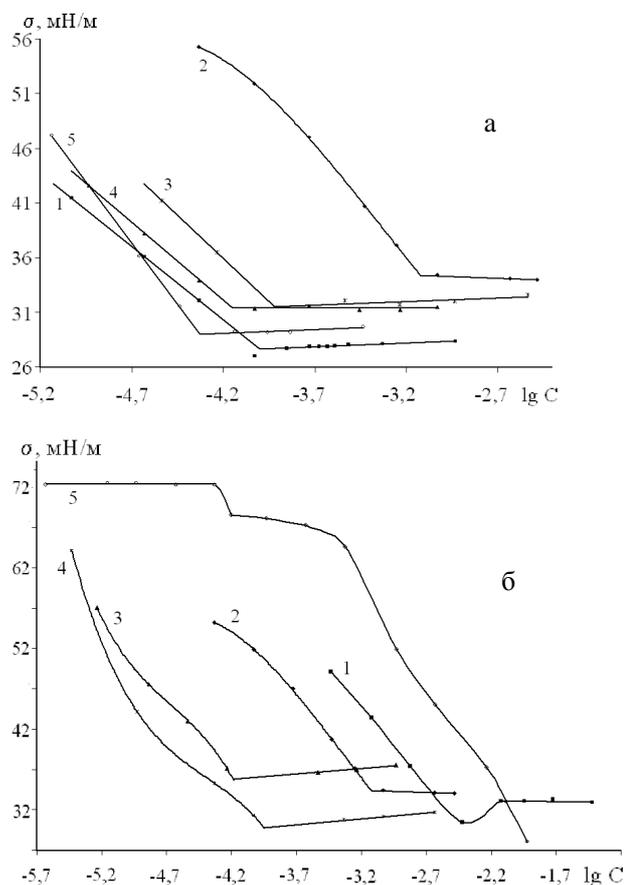
Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва пластинки (метод Дю-Нуи) с использованием горизонтальной платформы, перемещающейся винтом в вертикальном направлении, торсионных весов типа ВТ и платиновой пластинки. Каждое измерение повторяли 5–8 раз. Точность измерений составляла  $\pm 0,5$  мН/м. По изломам на изотермах поверхностного натяжения были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и бинарных смесей, а для системы ДДСН—ЦПБ – критические концентрации агрегирования (ККА).

По изотермам поверхностного натяжения, используя подходы Рубина и Розена [6, 7], рассчитаны параметры взаимодействия ( $\beta^m$  и  $\beta^\sigma$ ) в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях на границе раствор—воздух и определены их составы, то есть мольные доли компонентов ( $X^m$  и  $X^\sigma$ ). Согласно [6, 7], используя критерий синергизма, оценено отклонение в поведении систем от идеального в отношении снижения ККМ (ККА) и поверхностного натяжения. Критерий синергизма заключается в выполнении двух условий:  $\beta^m < 0$  и  $|\ln(C_1/C_2)^m| < |\beta^m|$  ( $\beta^\sigma < 0$  и  $|\ln(C_1/C_2)^\sigma| < |\beta^\sigma|$ ), где  $C_1$  и  $C_2$  — ККМ (ККА) первого и второго компонентов системы (концентрации компонентов системы, при которых достигается определенное значение поверхностного натяжения). С этой же целью рассчитанные в соответствии с псевдофазной моделью для идеальной мицеллы (агрегата) и идеального смешанного адсорбционного слоя величины  $KKM_{ид}$ ,  $KKA_{ид}$  и концентрации, необходимые для достижения определенных значений поверхностного натяжения ( $C_{ид}^\sigma$ ), сопоставлены с их экспериментальными значениями (ККМ, ККА,  $C^\sigma$ ).

Следует отметить, что в случае смесей АПАВ—КПАВ такой анализ осложнен тем, что в системе находится третий тип ПАВ, а именно, катионное ПАВ — продукт реакции взаимодействия АПАВ и КПАВ. В таких системах в общем случае, кроме осадка, могут образовываться и другие агрегаты, такие как сферические мицеллы, стержнеобразные мицеллы, диски, везикулы, ламинарные (пластинчатые) жидкие кристаллы в зависимости от силы межмолекулярного притяжения, геометрического строения взаимодействующих ПАВ, мольного соотношения ПАВ в смеси и от общей концентрации раствора [8].

В связи с тем, что в работе были изучены две системы, относящиеся к различным типам смесей ПАВ (НПАВ—КПАВ и АПАВ—КПАВ), обсуждение результатов проведенных исследований изложено отдельно для указанных бинарных смесей ПАВ. Рассмотрим первую систему АФ<sub>9</sub>-10—ЦПБ.

Изотермы поверхностного натяжения растворов индивидуальных ПАВ и их смесей для данной системы представлены на рисунке, а. Рассчитанные по ним показатели приведены в табл. 1. Анализ указанных результатов позволяет отметить следующее. Смешанные адсорбционные слои обогащены АФ<sub>9</sub>-10 при всех исследуемых мольных соотношениях ПАВ в растворе (см.  $X^\sigma$ , табл. 1). Причем при большой мольной доле АФ<sub>9</sub>-10 в смеси и малых общих концентрациях раствора адсорбционный слой практически полностью состоит из молекул АФ<sub>9</sub>-10. Насыщение адсорбцион-



Изотермы поверхностного натяжения растворов АФ<sub>9</sub>-10 (1), ЦПБ (2) и их смесей (а), растворов ДДСН (1), ЦПБ (2) и их смесей (б) при  $\alpha=0,2$  (3); 0,5 (4) и 0,8 (5), где  $\alpha$  — мольная доля АФ<sub>9</sub>-10 (а) и ДДСН (б) в смеси.

Т а б л и ц а 1

**Мольные доли АФ<sub>9</sub>-10 ( $X^\sigma$ ,  $X^m$ ), параметры взаимодействия ( $\beta^\sigma$ ,  $\beta^m$ ), соотношения концентраций ( $\ln(C_1/C_2)^\sigma$  и  $\ln(C_1/C_2)^m$ ), концентрации ( $C_{ид}^\sigma$ ,  $C^\sigma$ ) и критические концентрации мицеллообразования ( $ККМ_{ид}$ ,  $ККМ$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) в смешанных адсорбционных слоях и смешанных мицеллах соответственно в зависимости от мольных долей АФ<sub>9</sub>-10 в смеси ( $\alpha$ ) и значений поверхностного натяжения ( $\sigma$ )**

Характеристики	$\sigma$ , мН/м	$\alpha$		
		0.2	0.5	0.8
$X^\sigma$	41	0.73	0.82	1
	35	0.68	0.79	0.81
$b^\sigma$	41	-2.7	-2.8	—
	35	-2.7	-3.0	-4.3
$\ln(C_1/C_2)^\sigma$	41	-3.6	-3.6	-3.6
	35	-3.2	-3.2	-3.2
$C_{ид}^\sigma$	41	0.045	0.019	0.012
	35	0.122	0.054	0.035
$C^\sigma$	41	0.030	0.015	0.013
	35	0.072	0.039	0.025
$X^m$	—	0.55	0.64	0.69
	$b^m$	—	-4.1	-4.7
$\ln(C_1/C_2)^m$	—	-2.0	-2.0	-2.0
	$ККМ_{ид}$	—	0.328	0.177
$ККМ$	—	0.120	0.069	0.047

ных слоев неионогенным ПАВ объясняется его большей поверхностной активностью по сравнению с КПАВ. Смешанные мицеллы также обогащены АФ<sub>9</sub>-10. Однако при высокой мольной доле последнего в системе происходит инверсия его содержания в смешанных мицеллах. Причины такого явления, констатируемого и в работе [3], видимо, кроются в наличии специфических взаимодействий между НПАВ/КПАВ, о которых речь будет идти ниже.

Отрицательные значения параметра взаимодействия ( $\beta^m$  и  $\beta^\sigma$ , табл. 1) указывают на существование избыточного притяжения между компонентами в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях по сравнению с притяжением частиц одного типа в индивидуальных мицеллах и слоях. При этом значения  $\beta^m$  и  $\beta^\sigma$  растут по модулю при увеличении мольной доли АФ<sub>9</sub>-10 в смеси.

Критерий синергизма в отношении мицеллообразования выполняется при всех исследуемых

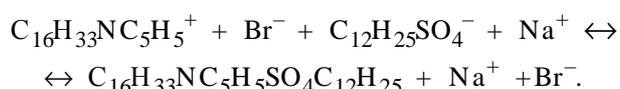
мольных соотношениях ПАВ (см.  $\beta^m$ ,  $\ln(C_1/C_2)^m$ , табл. 1). Это соответствует тому, что ККМ смесей достигаются при меньших концентрациях, чем в случае идеальной смешанной мицеллы ( $ККМ < ККМ_{ид}$ ). Однако синергизм по отношению к снижению поверхностного натяжения проявляется лишь в случае высокого значения мольной доли АФ<sub>9</sub>-10 в смеси в сочетании с относительно высокой общей концентрацией раствора (см.  $\beta^\sigma$ ,  $\ln(C_1/C_2)^\sigma$ ). Тем не менее поведение компонентов смесей на границе раствор—воздух неаддитивно:  $\beta^\sigma$  имеет отрицательные значения и  $C_{ид}^\sigma > C^\sigma$  почти во всех случаях.

Эффекты отрицательного отклонения от идеальности и отрицательные значения  $\beta^m$  и  $\beta^\sigma$  в литературе часто связывают с ослаблением электростатического отталкивания положительно заряженных ионов КПАВ вследствие встраивания между ними молекул НПАВ. Некоторые исследователи (см., например, [9]), изучая взаимодействие НПАВ и КПАВ, указывают на образование за счет гидрофобных взаимодействий ассоциатов НПАВ—КПАВ со стехиометрией 1:1, устойчивость которых возрастает с увеличением гидрофобности составляющих. Автор [10] также констатирует усиление взаимодействия (рост по модулю значений параметра взаимодействия  $\beta$ ) с увеличением длины углеводородного радикала. Причем он отмечает подобную зависимость и от длины оксиэтиленовой цепочки. Кроме того, уменьшение абсолютных значений  $\beta$  в присутствии неорганического электролита в той же работе приводится как косвенное доказательство электростатической природы взаимодействия НПАВ и КПАВ, на существенной роли которого настаивают и в работе [11].

Принимая во внимание установленную возможность образования системы хозяин—гость между краун-эфирами и органическими катионами, например, производными гуанидина, аммония и пиридиния [12, 13], мы предлагаем следующий механизм взаимодействия, согласующийся со всеми изложенными выше фактами. Оксипропиленовая цепь НПАВ обхватывает подобно краун-эфиру головную группу КПАВ за счет ион-дипольного (электростатического) взаимодействия и водородных связей, а гидрофобные взаимодействия углеводородных цепей придают ассоциату устойчивость. В результате это приводит к неаддитивности свойств смесей НПАВ—КПАВ. При малой длине оксипропиленовой цепи ее недостаточно для обхвата довольно большой заряженной группы. Присутст-

вие постороннего неорганического катиона также вызывает ослабление взаимодействия НП АВ—КПАВ, поскольку он конкурирует с КПАВ. Поэтому оба этих фактора способствуют уменьшению абсолютных значений и система становится более близкой к идеальной.

Перейдем ко второй системе — ДДСН—ЦПБ. Ее поведение обусловлено сильным электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов ПАВ и образованием нового вещества — устойчивого ионного ассоциата (органической соли), которое называют катионным ПАВ [2, 8]. Уравнение реакции взаимодействия ЦПБ и ДДСН можно представить в следующем виде:



Имея большую углеводородную часть, додецилсульфат N-цетилпиридиния (ДДСЦП) стремится агрегировать и выделиться в отдельную фазу, различные состояния которой и наблюдали визуально авторы настоящей работы. К примеру, в эквимоллярной смеси наблюдалось выпадение осадка, а при  $\alpha=0.8$  система является сильно опалесцирующей жидкостью без осадка. Поэтому концентрации, найденные по перегибам на изотермах смесей ДДСН—ЦПБ, корректней называть не ККМ, а более общим названием — ККА.

На рисунке, б представлены изотермы поверхностного натяжения растворов указанных индивидуальных ПАВ, а также их смесей. Минимум на кривой 1, вероятнее всего, связан с наличием небольшого количества примеси более активного вещества в используемом препарате. В табл. 2 приведены результаты выполненных по изотермам расчетов. Необходимо отметить, что в связи с образованием нового вещества при расчете указанных выше показателей для неэквимоллярных смесей ДДСН—ЦПБ одним из компонентов смешанных адсорбционных слоев и смешанных агрегатов мы считали катионное ПАВ, а вторым — тот ПАВ, избыток которого присутствовал в смеси.

Анализируя указанные данные, следует отметить, что в отношении агрегирования проявляется явно выраженный синергизм действия. ККА имеют близкие значения для всех исследуемых смесей и почти на порядок ниже, чем ККМ ЦПБ — более активного из исходных ПАВ (см. рисунок, б, табл. 2). Критерий синергизма выполняется (см.  $\beta^m$ ,  $\ln(C_1/C_2)^m$ , табл. 2). Кроме того,  $\beta^m$

и  $\beta^\sigma$  в эквимоллярной смеси имеют большие отрицательные значения. Это связано с образованием катионного ДДСЦП, которое обладает значительно большей агрегационной и поверхностной активностью, чем исходные ПАВ. По той же причине смешанные агрегаты в неэквимоллярных смесях ДДСН—ЦПБ и смешанный адсорбционный слой в системе с  $\alpha=0.2$  при малой доле в смеси образующегося ДДСЦП обогащены последним.

В отношении снижения  $\sigma$  поведение системы также неаддитивно. Однако отклонения от идеальности имеют различную направленность в зависимости от фазового состояния системы. Смесей с  $\alpha=0.5$  и  $0.2$  демонстрируют отрицательные отклонения,  $C_{ид}^\sigma > C^\sigma$ , причем в первой смеси выполняется критерий синергизма (см.  $\beta^\sigma$ ,  $\ln(C_1/C_2)$ , табл. 2). Исключением является смесь с  $\alpha=0.8$  — падение  $\sigma$  в области ККА крайне мало,  $C_{ид}^\sigma < C^\sigma$  (проявляется антагонизм). Это, как мы полагаем, связано с образованием везикул в объеме и бимо-

Т а б л и ц а 2

**Мольные доли ДДСН и ДДСЦП ( $X^\sigma$ ,  $X^m$ ), параметры взаимодействия ( $\beta^\sigma$ ,  $\beta^m$ ), соотношения концентраций ( $\ln(C_1/C_2)^\sigma$  и  $\ln(C_1/C_2)^m$ ), концентрации ( $C_{ид}^\sigma$ ,  $C^\sigma$ ) и критические концентрации агрегирования ( $KKA_{ид}$ , ККА, ммоль/дм<sup>3</sup>) в смешанных адсорбционных слоях и смешанных агрегатах соответственно в зависимости от мольных долей ДДСН в смеси ( $\alpha$ ) и значений поверхностного натяжения ( $\sigma$ )**

Характеристики	$\sigma$ , мН/м	$\alpha$		
		0.2	0.5	0.8
$X^\sigma$	49	0.73	0.47	0.33
	38	0.83	0.47	0.32
$b^\sigma$	49	-2.89	-15.84	12.05
	38	-1.36	-16.35	11.94
$\ln(C_1/C_2)^\sigma$	49	-3.5	1.0	-4.5
	38	-3.6	1.0	-4.7
$C_{ид}^\sigma$	49	0.015	0.204	0.016
	38	0.050	0.740	0.052
$C^\sigma$	49	0.010	0.004	1.200
	38	0.043	0.013	4.296
$X^m$	—	0.60	0.45	0.67
	$b^m$	—	-5.8	-13.9
$\ln(C_1/C_2)^m$	—	-2.6	1.7	-4.3
	$KKA_{ид}$	—	0.183	1.271
$KKA$	—	0.053	0.056	0.064

лекулярного слоя из обращенных друг к другу молекул и частично ионов ПАВ на поверхности. Дальнейшее падение  $\sigma$  при увеличении общей концентрации раствора, вероятно, обусловлено уменьшением доли бимолекулярного слоя на поверхности вследствие вытеснения его монослоем ДДСН, концентрация которого в системе возрастает. Следует отметить, что изучая системы, в которых возможно образование везикул или других образований из бимолекулярных мембран [5, 8, 14—16], большинство исследователей не фиксируют изменение их поверхностного поведения в зависимости от фазового состояния. В то же время в работе [16], как и в нашем случае, такая взаимосвязь обнаруживается.

Таким образом, в данной работе установлены эффекты синергизма по отношению к агрегированию и, для некоторых смесей, по отношению к снижению поверхностного натяжения в системах АФ<sub>9</sub>10—ЦПБ и ДДСН—ЦПБ (в большей мере), преобладание более активных АФ<sub>9</sub>-10 и ДДСЦП в смешанных агрегатах и адсорбционных слоях на межфазной границе раствор—воздух. Обсужден механизм взаимодействия НПАВ с КПАВ в водных растворах. Установлено резкое уменьшение снижения поверхностного натяжения (антагонизм) в системе ДДСН—ЦПБ при преобладании в ней везикул.

РЕЗЮМЕ. Досліджено адсорбцію на міжфазній межі розчин—повітря та міцелютворення (агрегування) у водних розчинах сумішей поверхнево-активних речовин: неіоногенна—катионна (оксиетильований нонілфенол—N-цетилпіридиній бромистий) та аніонна—катионна (додецилсульфат натрію—N-цетилпіридиній бромистий). У зазначених системах встановлені ефекти синергізму стосовно агрегування та, для деяких сумішей, стосовно зниження поверхневого натягу, перевага більш активних компонентів у змішаних агрегатах і адсорбційних шарах на міжфазній межі розчин—повітря. Визначено різке зменшення пониження поверхневого натягу (антагонізм) у системі аніонна—катионна поверхнево-активна речовина за умови переваги в цій системі везикул. Обговорено механізм взаємодії неіоногенної та катионної поверхнево-активних речовин у водних розчинах.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

SUMMARY. The adsorption on the solution—air interface and the aggregation is studied for aqueous solutions of mixtures of non-ionic—cationic surfactants (oxyethylated nonyl phenol—N-cetylpyridinium bromide) and anionic—cationic surfactants (sodium dodecyl sulphate—N-cetylpyridinium bromide). It is shown that these systems exhibit synergetic effects with respect to the aggregation, and for some mixtures, with respect to the surface tension decrease; also it is shown that more active components prevail in the mixed aggregates and in the adsorption layers on the solution—air interface. Sharp reduction of the surface tension decrease (antagonism) in the anionic—cationic surfactant system is found for the systems in which vesicles prevail. The mechanism of the interaction between non-ionic and cationic surfactants in aqueous solutions is discussed.

1. Rafati A.A., Maleki H. // J. Molecular Liquids. -2007. -135. -P. 128—137.
2. Tomasic V., Stefanic I., Filipovic-Vincekovic N. // Colloid and Polymer Science. -1999. -277. -P. 153—163.
3. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. -2002. -64, № 5. -С. 685—696.
4. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -2004. -45, № 3. -С. 186—194.
5. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H. // Advances in Colloid and Interface Science. -2002. -96. -P. 295—323.
6. Holland P.M., Rubingh D.N. // J. Phys. Chem. -1983. -87. -P. 1984—1990.
7. Rosen M.J. // Phenomena in Mixed Surfactant Systems. ACS Symposium Ser. -Washington: Amer. Chem. Soc., 1986. -311. -P. 144—162.
8. Tsuchiya K., Ishikake J., Kim T.S. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2007. -312. -P. 139—145.
9. Куліченко С.А. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -1996. -33. -С. 82—104.
10. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л.: Химия, 1991. -С. 60—82.
11. Tokiwa F. // Adv. in Colloid and Interface Science. -1972. -3, № 4. -P. 389—424.
12. Franski R., Schroede G., Gierczyk B. et al. // Int. J. Mass Spectrometry. -2007. -266. -P. 180—184.
13. Huang F., Slebodnick C., Ratliff A.E., Gibson H.W. // Tetrahedron Lett. -2005. -46. -P. 6019—6022.
14. Tondre C., Caillet C. // Adv. in Colloid and Interface Science. -2001. -93. -P. 115—134.
15. Yaticilla M.T., Herrington K.L., Brasher L.L., Kaler E.W. // J. Phys. Chem. -1996. -100, № 14. -P. 5874—5879.
16. Alves F.R., Zanicquelli M.E.D., Loh W. et al. // J. Colloid and Interface Science. -2007. -316. -P. 132—139.

Поступила 16.07.2008