

УДК 541.183.23

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ТВИН-80 И БРОМИДА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

Н.И. Иванова

(кафедра коллоидной химии; e-mail: ini@colloid.chem.msu.ru)

Изучены физико-химические свойства растворов смесей катионного поверхностно-активного вещества (бромид цетилтриметилламмония) и неионного (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеата) – Твин-80. Определены критическая концентрация мицеллообразования, адсорбция на границе раздела раствор смеси ПАВ/воздух и минимальная площадь, занимаемая молекулой ПАВ. Показано, что во всей области соотношений между ПАВ наблюдаются синергетические эффекты как в отношении мицеллообразования, так и при адсорбции на границе раздела раствор смеси ПАВ/воздух. Полученные результаты проанализированы в рамках теории регулярных растворов.

Ключевые слова: ионные и неионные поверхностно-активные вещества, смеси, синергизм, параметр межмолекулярного взаимодействия.

В последние десятилетия большое внимание уделяется исследованию физико-химических свойств растворов смесей мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это связано с тем, что использование смесей ПАВ в различных процессах, например, при биохимических исследованиях, а также в фармацевтической, медицинской, пищевой промышленности и т.д., оказывается более эффективным, чем использование индивидуальных ПАВ [1–4].

Вместе с тем подобные системы представляют определенный интерес и с теоретической точки зрения. Изменение свойств растворов смесей ПАВ, таких, как мицеллообразование, адсорбция и снижение поверхностного натяжения на границе раствор ПАВ/воздух, зависит от характера межмолекулярных взаимодействий ПАВ разной природы. Для оценки этих взаимодействий в бинарных смесях ПАВ используются различные теории и модели, предложенные в работах [5–8]. Достаточно часто для описания изменений, наблюдающихся в растворах смесей, используется феноменологическая теория регулярных растворов (RST), предложенная и развитая в работах Рубина–Розена [3, 9–11].

Цель работы состояла в определении параметра межмолекулярного взаимодействия и оценки состава смешанных мицелл и смешанного адсорбционного

слоя на границе раздела раствор смеси ПАВ/воздух в рамках теории (RST).

Смесь состояла из поверхностно-активных веществ разной природы: неионного (НПАВ) и катионного (КПАВ). НПАВ – Твин-80 (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеата), КПАВ – СТАВ (бромид цетилтриметилламмония). Следует отметить, что индивидуальные ПАВ (Твин-80 и СТАВ), используемые в данной работе, находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, различных биохимических исследованиях и разнообразных технических приложениях [12, 13]. Мольная доля СТАВ в смеси варьировалась от 0,2 до 0,8.

СТАВ («Aldrich Chemical Co») был очищен перекристаллизацией из смеси этанол–ацетон. Твин-80 («Ferak») использовали без предварительной очистки. В качестве фонового электролита использовали раствор KBr ($C = 10^{-3}$ М). Растворы были приготовлены на бидистиллированной воде с электропроводностью 0,8 мкСм/см. Измерения электропроводности растворов СТАВ и смесей были проведены с помощью кондуктометра фирмы «oakAcTon». Поверхностное натяжение измеряли тензиометрическим методом, используя платиновую пластинку Вильгельми, точность измерения составляла $\pm 0,5$ мДж/м². Все эксперименты были проведены при температуре 25°C.

Результаты и обсуждение

Мицеллообразование в растворах смесей ПАВ

Согласно теории регулярных растворов (RST) молекулярные взаимодействия между двумя ПАВ в смешанных мицеллах и смешанных адсорбционных слоях описываются так называемым параметром β [9–11], который является количественной характеристикой молекулярных взаимодействий между двумя разными ПАВ как в смешанных мицеллах, так и в смешанном адсорбционном слое на границе раздела раствор ПАВ/воздух. Отрицательное значение этого параметра показывает, что энергия притяжения между молекулами двух различных ПАВ сильнее, чем энергия притяжения между молекулами индивидуальных ПАВ. Этот случай соответствует проявлению синергизма в данной системе. Параметр β вычисляется из зависимости поверхностного натяжения от концентрации водных растворов индивидуальных ПАВ и их смесей.

По изотермам поверхностного натяжения растворов ПАВ и их смесей определяют значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и их смесей. На основании полученных данных с помощью уравнений (1) и (2) рассчитывают параметр взаимодействия β^m между молекулами ПАВ в смешанной мицелле:

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln [C_{12}^m \alpha_1 / C_1^m X_1^m]}{(1 - X_1^m)^2 \ln [C_{12}^m (1 - \alpha) / C_2^m (1 - X_2^m)]} = 1, \quad (1)$$

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

где X_1^m – мольная доля ПАВ 1 в смешанной мицелле, C_1^m , C_2^m и C_{12}^m – ККМ для ПАВ 1, ПАВ 2 и их смесей соответственно, α_1 – мольная доля ПАВ 1 в растворе смеси ПАВ.

Уравнения (3) и (4) позволяют рассчитать по изотермам поверхностного натяжения величину β^σ , характеризующую взаимодействия между молекулами ПАВ разной природы в поверхностном слое на границе раздела раствор ПАВ/воздух:

$$\frac{(X_1^\sigma)^2 \ln [C_{12}^\sigma \alpha_1 / C_1^\sigma X_1^\sigma]}{(1 - X_1^\sigma)^2 \ln [C_{12}^\sigma (1 - \alpha) / C_2^\sigma (1 - X_1^\sigma)]} = 1, \quad (3)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln (C_{12}^\sigma \alpha_1 / C_1^\sigma X_1^\sigma)}{(1 - X_1^\sigma)^2}, \quad (4)$$

где X_1^σ – мольная доля ПАВ 1 в смешанном адсорбционном монослое; C_1^σ , C_2^σ и C_{12}^σ – общая концентрация раствора ПАВ 1, ПАВ 2 и их смеси, необходимая для достижения заданного поверхностного натяжения σ . Уравнения (1) и (3) решаются численно относительно X_1 , затем по уравнениям (2) и (4) определяется соответствующий параметр β .

Согласно теории RST, коэффициенты активности ПАВ 1 и ПАВ 2 в смешанной мицелле и смешанном адсорбционном слое связаны с параметром взаимодействия β следующими соотношениями:

$$f_1^m = \exp \beta^m (1 - X_1^m)^2, \quad (5)$$

$$f_2^m = \exp \beta^m (X_1^m)^2, \quad (6)$$

$$f_1^\sigma = \exp \beta^\sigma (1 - X_1^\sigma)^2, \quad (7)$$

$$f_2^\sigma = \exp \beta^\sigma (X_1^\sigma)^2. \quad (8)$$

Кроме того, уравнения (9) и (10) позволяют определить избыточную энергию Гиббса образования смешанных мицелл g^m и смешанного монослоя g^σ соответственно:

$$g^m = RT(X_1^m \ln f_1^m + X_2^m \ln f_2^m), \quad (9)$$

$$g^\sigma = RT(X_1^\sigma \ln f_1^\sigma + X_2^\sigma \ln f_2^\sigma). \quad (10)$$

На рис. 1 представлены зависимости поверхностного натяжения растворов индивидуальных ПАВ (Твин-80, СТАВ) и их смесей от концентрации СТАВ (мольная доля СТАВ варьировалась от 0,2 до 0,8).

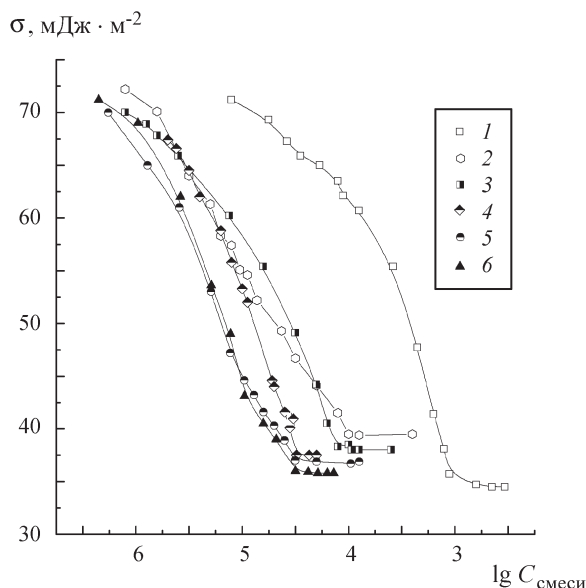


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов: 1 – СТАВ; 2 – Твин-80; и их смесей с мольной долей СТАВ в растворе: 3 – 0,2; 4 – 0,4; 5 – 0,6; 6 – 0,8

Таблица 1

Значения ККМ, мольной доли СТАВ, X_1 , параметра межмолекулярного взаимодействия (β^M) и коэффициентов активности, f_1^M (СТАВ) и f_2^M (Твин) в смешанных мицеллах

ПАВ	ККМ, М	X_1	β^m	f_1^m	F_2^m
Твин-80 при значениях α	$9,6 \cdot 10^{-5}$				
0,2	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,34	-9,2	0,018	0,34
0,4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,38	-9,2	0,031	0,25
0,6	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,42	-9,1	0,045	0,22
0,8	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,48	-7,2	0,14	0,19
СТАВ	$8,5 \cdot 10^{-4}$				

Средние значения ККМ индивидуальных ПАВ и их смесей, определенные на основании зависимостей поверхностного натяжения (рис. 1) и электропроводности от состава растворов, приведены в табл. 1. Значения ККМ для индивидуальных ПАВ хорошо согласуются с литературными данными [12–16].

Значения ККМ для идеальной системы могут быть рассчитаны по уравнению Клинга [17]:

$$1/\text{ККМ}_{\text{ид}} = \alpha/\text{ККМ}_1 + (1 - \alpha)/\text{ККМ}_2, \quad (11)$$

где $\text{ККМ}_{\text{ид}}$, ККМ_1 , ККМ_2 – значения критической концентрации мицеллообразования для смесей ПАВ, ПАВ 1 и ПАВ 2 соответственно. Значения ККМ,

найденные экспериментально, во всем исследованном интервале меньше рассчитанных для идеальной системы по уравнению (11) (рис. 2). Отрицательное отклонение от идеальности характерно для систем, в которых проявляется синергетический эффект.

Значения β^m , рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что критерий синергизма по Розену, определяемый условиями: $\beta^M < 0$ и $|\ln C_1^M/C_2^M| < |\beta^M|$, выполняется во всем диапазоне исследованных соотношений ПАВ.

Отрицательное значение β^m показывает, что энергия притяжения между молекулой НПАВ и катионом ПАВ в смешанной мицелле превышает энергию межмолекулярного взаимодействия в индивидуальных мицеллах. В смешанных системах основной вклад в увеличение энергии взаимодействия, как было показано в работах [18, 20] и подтверждено методом ^1H ЯМР [19], вносят ион-дипольные взаимодействия между заряженной группой КПАВ и оксиэтильными (полярными) группами НПАВ.

Коэффициенты активности двух ПАВ в смешанной мицелле связаны с параметром взаимодействия соотношениями (5) и (6). Приведенные в табл. 1 значения f_1^m и f_2^m , меньшие 1, указывают на сильное отклонение от идеальности при образовании смешанных мицелл. Отрицательное отклонение от идеальности при образовании смешанных мицелл подтверждается также изменением избыточной энер-

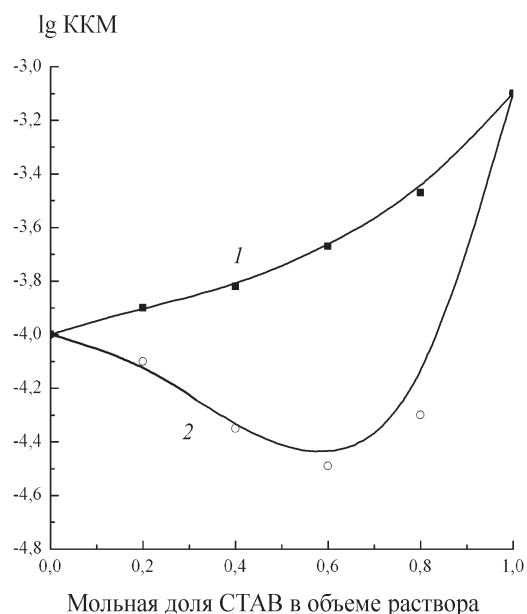


Рис. 2. Зависимость ККМ растворов смесей ПАВ от мольной доли СТАВ: 1 – идеальная система; 2 – экспериментально определенные значения

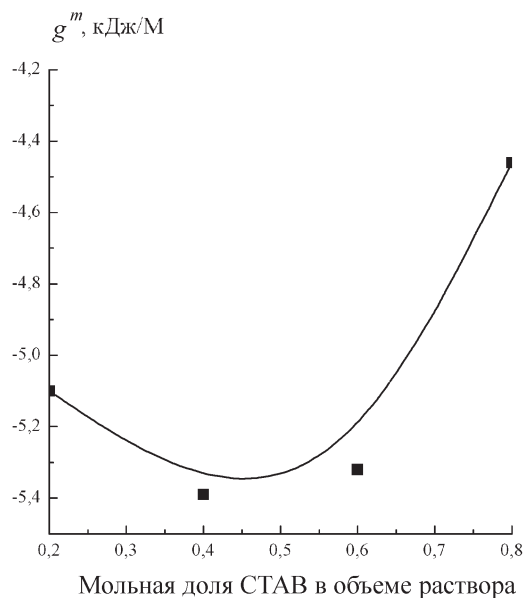


Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса образования смешанных мицелл от состава раствора, рассчитанная по уравнению (9)

гии мицеллообразования в зависимости от мольной доли КПАВ (рис. 3). Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что наиболее ярко эффект синергизма проявляется в интервале значений α от 0,4 до 0,6. При таких соотношениях ПАВ термодинамически наиболее выгодно образование смешанных мицелл при концентрациях, меньших ККМ для индивидуальных ПАВ. Во всем исследованном интервале соотношений ПАВ смешанные мицеллы обогащены НПАВ (табл. 1). Частично это может быть связано с тем, что НПАВ имеет более низкое значение ККМ.

Взаимодействия между КПАВ и НПАВ на границе раздела водный раствор/воздух

Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности раствор ПАВ/воздух и снижают поверхностное натяжение воды даже при низких концентрациях. Количество ПАВ, адсорбированного на поверхности, описывается уравнением Гиббса, которое при достижении максимального значения адсорбции ($\Gamma_{\text{макс}}$), имеет вид:

$$\Gamma_{\text{макс}} = -(1/nRT) \cdot (d\sigma/d \ln c), \quad (12)$$

где R – газовая постоянная, T – температура, c – концентрация ПАВ в растворе, n – число ионов (молекул), которые концентрируются на поверхности. Значение $\Gamma_{\text{макс}}$, определенное по изотермам поверхностного натяжения, позволяет рассчитать минимальную площадь $A_{\text{мин}}$, занимаемую молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое:

$$A_{\text{мин}} = 10^{20}/N_A \Gamma_{\text{макс}}, \quad (13)$$

где N_A – число Авогадро. В случае образования смешанного адсорбционного слоя $A_{\text{мин}}$ соответствует некоторому эффективному значению минимальной площади, занимаемой молекулой, которое характеризует изменения, происходящие в смешанном слое, по сравнению с насыщенным адсорбционным слоем индивидуальных ПАВ.

Образование смешанного адсорбционного моно-слоя и взаимодействия КПАВ и НПАВ могут быть интерпретированы так же, как и образование смешанных мицелл.

Состав адсорбционного слоя, параметр взаимодействия между молекулами ПАВ и коэффициенты активности для каждого ПАВ в насыщенном адсорбционном монослое определяются по данным, приведенным на рис. 1, с использованием уравнений (3), (4), (7), (8). Полученные результаты показывают (табл. 2) что так же, как и в случае мицеллообразования, значения β^σ отрицательны, условия проявления синергизма

$$\beta^\sigma < 0 \text{ и } |\ln C_1^0 / C_2^0| < |\beta^\sigma|$$

выполняются при всех соотношениях ПАВ, т.е. эффект синергизма проявляется и при образовании смешанного адсорбционного слоя. Адсорбционный слой обогащен молекулами НПАВ, что связано с его большей поверхностной активностью по сравнению с СТАВ. Значения коэффициентов активности каждого ПАВ, приведенные в табл. 2, зависят от состава смеси, но остаются меньше единицы при всех соотношениях ПАВ. Зависимость избыточной энергии адсорбции от состава раствора, рассчитанная по уравнению (10), показывает сильное отрица-

Таблица 2

Мольная доля СТАВ (X_1^σ), параметр взаимодействия (β^σ), коэффициенты активности СТАВ (f_1^σ) и Твин (f_2^σ), а также минимальная площадь, занимаемая молекулой в смешанном адсорбционном слое на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух

ПАВ	X_1^σ	β^σ	f_1^σ	f_2^σ	$A_{\text{мин}} / A_{\text{мин}}^{\text{ид}}, \text{ \AA}^2$
Твин-80 при значениях α					72
0,2	0,35	-10,9	0,011	0,27	61,7 (66,5)
0,4	0,39	-11,01	0,016	0,18	51,2 (56,4)
0,6	0,45	-10,4	0,04	0,12	50,2 (53,5)
0,8	0,48	-9,1	0,11	0,09	41,6 (51,3)
СТАВ	1	-	-	-	46

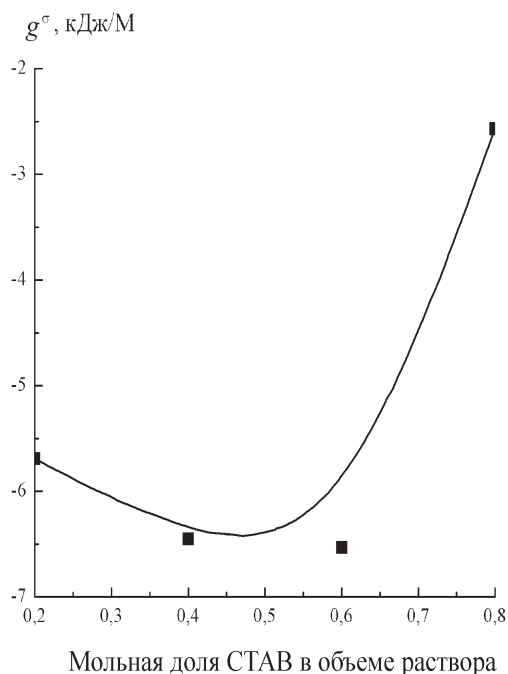


Рис. 4. Зависимость избыточной энергии Гиббса образования насыщенного смешанного адсорбционного слоя от состава раствора, рассчитанная по уравнению (10)

тельное отклонение от аналогичных значений для идеальной системы (рис. 4). Кроме того, степень синергизма при образовании смешанного адсорбционного слоя, по предложению ряда авторов [21, 22], можно также оценить, используя соотношение:

$$G_{\min}^{\sigma} = A_{\min} \sigma_{\text{стс}} N_A,$$

где A_{\min} – минимальная площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое; $\sigma_{\text{стс}}$ – поверхностное натяжение при концентрации, равной ККМ; N_A – число Авогадро. Термодинамический параметр G_{\min}^{σ} можно рассматривать как изменение свободной энергии, связанной с работой образования поверхности, содержащей 1 моль ПАВ. Более низкое значение G_{\min}^{σ} будет соответствовать более низкому значению поверхностного натяжения, а значит, и более выгодному термодинамическому состоянию (табл. 3). Данные, представленные в табл. 3 и на рис. 4, показывают, что наибольший эффект наблюдается в интервале значений α , рав-

ных 0,2–0,6. Изменение энергии взаимодействия между катионом СТА⁺ и молекулой Твин-80 при образовании как насыщенного смешанного адсорбционного слоя, так и смешанных мицелл, можно объяснить эффектом «разбавления», который состоит в следующем. Вхождение иона КПАВ в адсорбционный слой НПАВ (или мицеллу НПАВ) приводит к ослаблению стерического отталкивания между оксиэтильными группами НПАВ и увеличению притяжения между оксиэтильной группой НПАВ и катионом КПАВ вследствие возникновения ион-дипольного взаимодействия.

Данные, приведенные в табл. 1, 2, свидетельствуют о том, что во всем исследованном интервале соотношений ПАВ $|\beta^{\sigma}| > |\beta^m|$. Следовательно, притяжение между разными ПАВ в смешанном адсорбционном слое больше, чем в смешанной мицелле. Это связано с тем, что взаимодействие между полярными группами двух ПАВ более эффективно на плоской поверхности раствор ПАВ/воздух, чем на искривленной поверхности мицеллы [23]. Кроме того, на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух притяжение между углеводородными фрагментами двух разных ПАВ, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, будет также больше, чем в объеме мицеллы. Следует отметить, что аналогичное различие между β^{σ} и β^m было отмечено в системе СТАВ–Тритон X-100 [24].

Тот факт, что между двумя ПАВ в насыщенном адсорбционном слое существуют более сильные взаимодействия, подтверждается также уменьшением эффективного значения площади поверхности, приходящейся на одну молекулу ПАВ, по сравнению с идеальной системой (табл. 2).

Таким образом, полученные данные показывают, что в растворах бинарной смеси Твин-80–СТАВ при образовании смешанных мицелл и смешанного адсорбционного слоя наблюдаются отрицательные отклонения от соответствующих идеальных систем. Наблюдаемые изменения проанализированы в рамках теории регулярных растворов. Во всем исследованном интервале соотношений ПАВ сохраняется неравенство $|\beta^{\sigma}| > |\beta^m|$, что

Таблица 3

Изменение G_{\min}^{σ} в зависимости от состава раствора

ПАВ	Твин	0,2 СТАВ	0,4 СТАВ	0,6 СТАВ	0,8 СТАВ	СТАВ
G_{\min}^{σ} , кДж/М	17,23	14,44	11,47	10,1	8,74	9,66

указывает на более интенсивные взаимодействия в смешанном адсорбционном слое, чем в мицеллах. Наиболее ярко эффект синергизма при образовании мицелл и смешанного адсорбционного слоя проявляется в интервале значений α , равных 0,4–0,6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00492-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blin J.L., Leonard A., Su B.L.* // J. Phys.Chem. 2001. **105**. P. 6070.
2. *Myers D.* // Surfactant Science and Technology. N.Y., 1992.
3. *Rosen J.M.* // Surfactants and Interfacial Phenomena. N.Y., 2004.
4. *Szymczyk K., Janczuk B.* // Langmuir. 2007. **23**. P. 4972.
5. *Maeda H.J.* // Colloid Interface Sci. 1995. **172**. P. 98.
6. *Motomura K.* // In Mixed Surfactant Systems. N.Y., 1993. P. 99.
7. *Schiloach A., Blankschtein D.* // Langmuir 1998. **14**. P. 7166.
8. *Kabir-ud Din, Sheikh M.S., Dar A.A.* // J.Phys. Chem. B 2010. **114**. P. 6023.
9. *Rosen M.J., Zou Z.H., Gao T.J.* // J. Coll. Interf. Sci. 1993. **157**. P. 254.
10. *Li F., Rosen M.J., Sulthana S.B.* // Langmuir. 2001. **17**. P. 1037.
11. *Zhou Q., Rosen M.J.* // Langmuir. 2003. **19**. P. 4555.
12. *Hassan P.A., Sunul S., Bhagwat C., Manoha D.* // Langmuir. 1995. **11**. P. 470.
13. *Szymczyk K., Jacczuk B.* //Langmuir. 2007. **23**. P. 4972.
14. *Saikia P.M., Bora M., Dutta R.K.* // J. Coll. Interf. Sci. 2005. **285**. P. 382.
15. *Потешнова М.В., Задымова Н.М., Григорьев Е.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. **45**. С. 195.
16. *Clint J.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. **251**. P. 1327.
17. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982.
18. *Gao H-C., Zhao S., Mao S-Z., YuAn H-Z., Shen L-F., Du Y-R.* // J. Coll. Interf. Sci. 2002. **249**. P. 200.
19. *Desai T.R., Dixit S.G.* // J. Coll. Interf. Sci. 1996. **177**. P. 471.
20. *Sheikin M.S., Kabir-ud-Din, Dar A.A.* // Coll. Surf. A. 2011, **378**. P. 60.
21. *Dar A.A., Rather G.M., Ghosh S., Das A.R.* // J. Coll. Interf. Sci. 2008. **322**. P. 572.
22. *Rosen M.J.* Surfactants and Interfacial Phenomena. N.Y., 1989. P. 143.
23. *Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д.* // Коллоид журн. 1996. **58**. № 2. С. 188.

Поступила в редакцию 20.09.11

MICELLIZATION AND SURFACE PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTION OF BINARY MIXTURES OF TWEEN-80 AND BROMIDE CETILTRIMETHYLAMMONIUM

N.I. Ivanova

(Division of Colloid Chemistry)

Mixed micelles formation and interfacial properties of aqueous of binary mixtures of Tween-80 and bromide cetyltrimethylammonium have been studied. The experimental results were analyzed applying the regular solution theory (RST), which allows for calculation of the composition of mixed monolayers and micelles as well as the excess free energy of adsorption and micelles formation, corresponding to mutual interactions between surfactants in mixed adsorbed film and micelle and interaction parameters b^s , b^m . The synergism was observed in the micelle as at the aqueous solution/air interface.

Key words: ionic, nonionic surfactants, mixed micelles, synergism, parameters of intermolecular interaction.

Сведения об авторе: Иванова Нина Ивановна – доцент кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ (ini@colloid.chem.msu.ru).