

УДК 541.183:532.64

СМЕШАННЫЕ МИЦЕЛЛЫ И АДсорбЦИОННЫЕ СЛОИ НЕИОНОГЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА С КАТИОННЫМ (МОНОМЕРНЫМ И ДИМЕРНЫМ)

О.А. Соболева, М.В. Кривобокова

(кафедра коллоидной химии, e-mail: soboleva@colloid.chem.msu.ru)

Изучена адсорбция на поверхности раствор–воздух и мицеллообразование в водных растворах бинарных смесей неионогенного (Тритон X-100, TX-100) и катионных ПАВ (додецилтриметиламмонийбромид (DTAB) и его «димер» дибромид N,N'-бис(N-додецил, N,N-диметил)-1,2-диаммонийэтана (ди-DDAB)); с использованием модели регулярных растворов Рубина и Розена определены параметры взаимодействия и состав смешанных мицелл и адсорбционных слоев. Установлено, что поведение смеси TX-100–DTAB определяется поведением более сильного ПАВ (TX-100), который вытесняет второй компонент из смешанных мицелл и адсорбционных слоев. Для смеси TX-100–ди-DDAB обнаружены синергетические эффекты при мицеллообразовании и адсорбции.

Влияние смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) на различные физико-химические процессы в дисперсных системах (мицеллообразование, адсорбцию, солубилизацию, стабилизирующее действие, смачивание и др.) вызывает большой интерес у исследователей [1–3]. Это связано с тем, что смеси по сравнению с индивидуальными ПАВ позволяют более эффективно регулировать свойства дисперсных систем и протекающие в них процессы. Особенности смешанных систем связаны с наличием специфических взаимодействий между молекулами (ионами) ПАВ различных типов, которые могут приводить к усилению или ослаблению действия смеси в отношении какого-либо свойства системы. Такое неидеальное поведение растворов смесей ПАВ представляет теоретический и практический интерес. Определение критических концентраций мицеллообразования (ККМ), состава смешанных мицелл и адсорбционных слоев на различных границах раздела фаз играет важную роль в моделировании структуры и свойств этих систем, а также в описании различных коллоидно-химических процессов (адсорбции, смачивания, солубилизации, мицеллярного катализа и др.).

Данная работа посвящена изучению мицеллообразования и адсорбции на поверхности раздела раствор ПАВ–воздух в системах, содержащих неионогенное ПАВ (Тритон X-100) и катионное ПАВ (бромид додецилтриметиламмония (DTAB) и его «димер» дибромид N,N'-бис(N-додецил, N,N-диметил)-1,2-диаммоний этана (ди-DDAB)). Димерные ПАВ в настоящее время изучают весьма широко. Это связано с их спо-

собностью сильно снижать поверхностное натяжение и ККМ, улучшать смачивание, а также оказывать сильное антимикробное действие [4–5]. Смесей димерных катионных ПАВ с неионогенными практически не исследованы [6].

В эксперименте использовали ПАВ фирмы «Merck» (чистота 98%). Общую концентрацию C растворов смесей DTAB–TX-100 меняли от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-2}$, смесей ди-DDAB–TX-100 – от 10^{-5} до $2,5 \cdot 10^{-3}$ М. Мольная доля неионогенного ПАВ (α) в смесях составляла 0,2; 0,5 и 0,8. Растворы были приготовлены на дистиллированной воде (электропроводность $\kappa = 2 \cdot 10^{-3}$ Ом/см). Эксперимент проводили при комнатной температуре (20–22°C).

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом максимального давления в пузырьке воздуха. Изотермы поверхностного натяжения растворов индивидуальных ПАВ и их смесей (рис. 1, 2) типичны для растворов мицеллообразующих ПАВ: с ростом концентрации ПАВ поверхностное натяжение сначала снижается, а при достижении ККМ принимает постоянное значение (или слабо падает). Величины ККМ, полученные графически по излому на изотермах поверхностного натяжения растворов ПАВ, приведены в табл. 1. Значения ККМ для индивидуальных ПАВ хорошо согласуются с литературными данными [6–8].

Для термодинамического описания поведения мицеллярных растворов ПАВ наибольшее развитие получила псевдофазовая модель мицеллообразования. Согласно этой модели мицеллы представляют собой

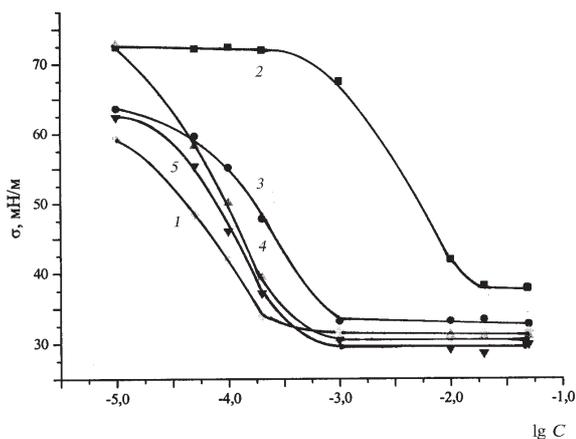


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов TX-100 (1), ДТАВ (2) и смесей TX-100–ДТАВ $\alpha = 0,2$ (3), $\alpha = 0,5$ (4), $\alpha = 0,8$ (5)

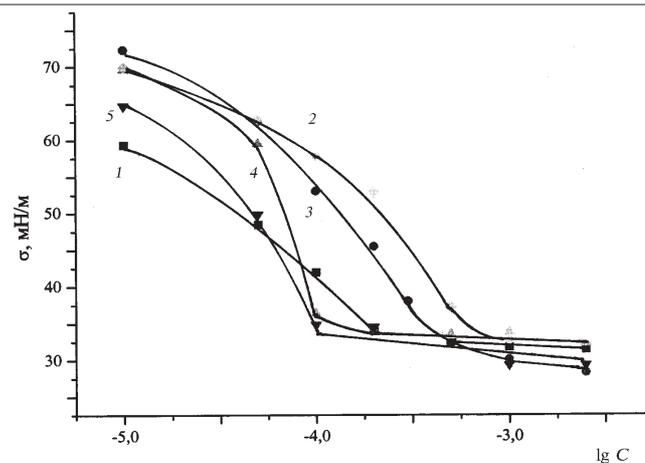


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов TX-100 (1), ди-DDAB (2) и смесей TX-100–ди-DDAB $\alpha = 0,2$ (3), $\alpha = 0,5$ (4), $\alpha = 0,8$ (5)

отдельную фазу, находящуюся в равновесии с раствором ПАВ в мономерной форме. Из равенства химических потенциалов раствора и мицелл можно получить следующие соотношения для первого и второго компонентов:

$$\alpha C_{12}^m = f_1 C_1^m X_1^m, \quad (1)$$

$$(1-\alpha) C_{12}^m = (1-X_1^m) f_2 C_2^m, \quad (2)$$

где C_1^m и C_2^m – ККМ первого и второго компонентов соответственно, C_{12}^m – ККМ смеси, X_1^m – мольная доля первого компонента в смешанной мицелле, f_1 и f_2 – коэффициенты активности первого и второго компонентов соответственно в смешанной мицелле.

На основании модели псевдофазового разделения в [1] предложен подход, позволяющий рассчитать коэффициенты активности в смешанных мицеллах, определить их состав и параметр взаимодействия. В основе данного подхода лежит теория регулярных растворов, т.е. считается, что парциальные энтропии компонентов в смешанной мицелле равны парциальным энтропиям компонентов идеальной мицеллы, а энтальпия смешения отлична от нуля. Тогда для коэффициентов активности ПАВ в смешанной мицелле можно записать

$$f_1 = \exp \beta^m (1-X_1^m)^2, \quad (3)$$

$$f_2 = \exp \beta^m (X_1^m)^2, \quad (4)$$

где β^m – параметр взаимодействия, X_1^m – мольная доля 1-го компонента в мицелле

$$\beta^m = (E_{11} + E_{22} - 2E_{12}) / RT, \quad (5)$$

E_{11} , E_{22} – энергии взаимодействия между молекулами ПАВ одного типа в мицеллах, E_{12} – энергия взаимодействия между молекулами ПАВ разного типа.

Отсюда получаем

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln(\alpha C_{12}^m / X_1^m C_1^m)}{(1-X_1^m)^2 \ln[(1-\alpha) C_{12}^m / (1-X_1^m) C_2^m]} = 1, \quad (6)$$

$$\beta^m = \frac{\ln(\alpha C_{12}^m / X_1^m C_1^m)}{(1-X_1^m)^2}. \quad (7)$$

Определив экспериментально значения ККМ индивидуальных ПАВ и их смесей при численном решении уравнения (6), находят X_1^m , а подставив полученные значения X_1^m в (7), определяют параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах.

Как правило, смеси ПАВ при мицеллообразовании или адсорбции на межфазной поверхности раствор/воздух ведут себя неидеально; наблюдаются синергетические или антагонистические эффекты. Синергизм проявляется в том, что данная величина поверхностного натяжения (или ККМ) достигается при концентрациях меньших, чем это было бы при идеальном смешении компонентов.

Согласно [1, 2] критерием синергизма при мицеллообразовании будет выполнение двух условий:

$$1) \beta^m < 0, \quad (8)$$

$$2) |\ln(C_1^m / C_2^m)| < |\beta^m|.$$

Для определения состава и параметров взаимодействия в смешанных мицеллах систем TX-100–ДТАВ и TX-100–ди-DDAB были использованы данные из табл. 1. Полученные значения X_1^m представляют собой мольную долю TX-100 в смешанных мицеллах. Расчет состава таких мицелл и параметров взаимодействия, проведенный по уравнениям (6) и (7),

Таблица 1

Расчет параметров взаимодействия и состава смешанных мицелл TX-100–DTAB и TX-100–ди-DDAB

Смесь	α	ККМ, М	X^m	β^m
TX-100–DTAB	0	$1,23 \cdot 10^{-2}$		
	0,2	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,73	-3,7
	0,5	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,89	-2,6
	0,8	$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,00	–
	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$		
TX-100–ди-DDAB	0	$6,0 \cdot 10^{-4}$		
	0,2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,45	-0,7
	0,5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,59	-4,4
	0,8	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,65	-6,3
	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$		

показал, что мицеллы TX-100–DTAB обогащены более сильным ПАВ – TX-100 (табл. 1), причем при $\alpha_{TX-100} = 0,8$ мицеллы практически полностью состоят из TX-100. Отметим, что в этом случае не имеет смысла говорить о параметре взаимодействия между ПАВ разного типа в мицеллах. Сильное обогащение мицелл TX-100 объясняется большим различием в значениях ККМ компонентов смеси (более чем на 2 порядка). Отрицательное значение параметра взаимодействия указывает на существование избыточного притяжения между компонентами смеси в мицелле. Это согласуется с литературными данными, так как определенный для разных систем (катионное ПАВ–неионогенное ПАВ) параметр взаимодействия изменяется от $-0,1$ до $-10,4$ в зависимости от структуры ПАВ-компонентов смесей [9–11]. Существуют разные мнения о природе взаимодействия неионогенного и катионного ПАВ: ион-дипольное взаимодействие или координация полиоксиэтиленовой цепи вокруг катиона.

Мицеллы TX-100–ди-DDAB при мольной доле TX-100 в растворе 0,2 и 0,5 также обогащены TX-100, однако в значительно меньшей степени, чем мицеллы TX-100–DTAB, а смесь с $\alpha = 0,8$ обогащена

ди-DDAB. Обращает на себя внимание тот факт, что состав мицелл достаточно слабо зависит от состава раствора: при увеличении мольной доли TX-100 в растворе в 4 раза, его содержание в мицеллах возрастает в 1,4 раза. Для смесей с $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 0,8$ получены значения ККМ меньшие, чем ККМ чистого TX-100, т.е. в этом случае наблюдался синергетический эффект при мицеллообразовании. Для этих смесей величины параметров взаимодействия существенно больше по модулю, чем для смесей с мономерным ПАВ, что указывает на наличие более сильных взаимодействий между TX-100 и ди-DDAB по сравнению с взаимодействиями TX-100 с DTAB. Усиление взаимодействия может быть связано с наличием высокого заряда на головной группе димерного ПАВ, с которым могут взаимодействовать оксиэтиленовые цепи и фенольное кольцо TX-100. Кроме того, необходимо учитывать стерический фактор, связанный с выгодностью упаковки молекул ПАВ в смешанных мицеллах. С ростом мольной доли TX-100 в смесях отрицательные значения параметров взаимодействия растут. Таким образом, для проявления синергетического эффекта необходимо, чтобы ККМ

Т а б л и ц а 2

Расчет параметров взаимодействия и состава смешанных адсорбционных слоев TX-100–DTAB на межфазной поверхности раствор/воздух

σ, мН/м		α		
		0,2	0,5	0,8
55	β ^σ	–	–	–
	X ₁ ^σ	0,98	0,99	0,98
50	β ^σ	–2,4	–	–
	X ₁ ^σ	0,85	1,00	1,00
45	β ^σ	–3,0	–2,7	–
	X ₁ ^σ	0,80	0,92	1,00
40	β ^σ	–3,2	–3,5	–
	X ₁ ^σ	0,81	0,89	1,00

индивидуальных ПАВ имели достаточно близкие значения, а также состав смеси был благоприятен для образования мицелл оптимального состава.

ККМ смесей можно сопоставить с ККМ идеальной смешанной мицеллы, т.е. мицеллы коэффициенты активности компонентов которой $f_1 = f_2 = 1$. Для такой мицеллы из уравнений (1) и (2) получаем:

$$1/C_{12}^m = \alpha/C_1^m + (1-\alpha)/C_2^m. \quad (9)$$

На рис. 3 представлены ККМ, полученные экспериментально и рассчитанные по (9). Определенные в эксперименте ККМ, как правило, ниже значений, рассчитанных по уравнению (9), т.е. наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения. Однако различия между экспериментальными и расчетными значениями ККМ для смеси TX-100–DTAB невелики (рис. 3, а), а для смеси TX-100–диDDAB – весьма значительны. Для последней смеси обнаружен минимум на зависимости ККМ от состава смеси, т.е. в этой системе наблюдается синергетический эффект при мицеллообразовании.

В [2] представления Рубина о мицеллообразовании в растворах смесей ПАВ распространены на адсорбцию ПАВ из смешанных растворов на границе раздела фаз раствор–воздух. Были получены выраже-

ния, аналогичные (6) и (7) для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметра взаимодействия в смешанных слоях β^σ:

$$\frac{(X_1\sigma)^2 \ln(\alpha C_{12}/X_1^\sigma C_1)}{(1-X_1\sigma)^2 \ln[(1-\alpha)C_{12}/(1-X_1^\sigma)C_2]} = 1, \quad (10)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha C_{12}/X_1^\sigma C_1)}{(1-X_1\sigma)^2}. \quad (11)$$

Для проведения расчетов на изотермах поверхностного натяжения проводят сечение $\sigma = \text{const}$ и по точкам пересечения этой прямой с изотермами поверхностного натяжения определяют концентрации растворов индивидуальных ПАВ (C_1 и C_2) и смесей (C_{12}), при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. Полученные значения подставляют в (10) и (11) и находят X_1^σ и β^σ .

Для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия в слоях были выбраны четыре сечения: 55, 50, 45 и 40 мН/м (табл. 2, 3). X_1^σ – мольная доля TX-100 в смешанных адсорбционных слоях. Расчеты показывают, что адсорбционный слой TX-100–DTAB (табл. 2) сильно

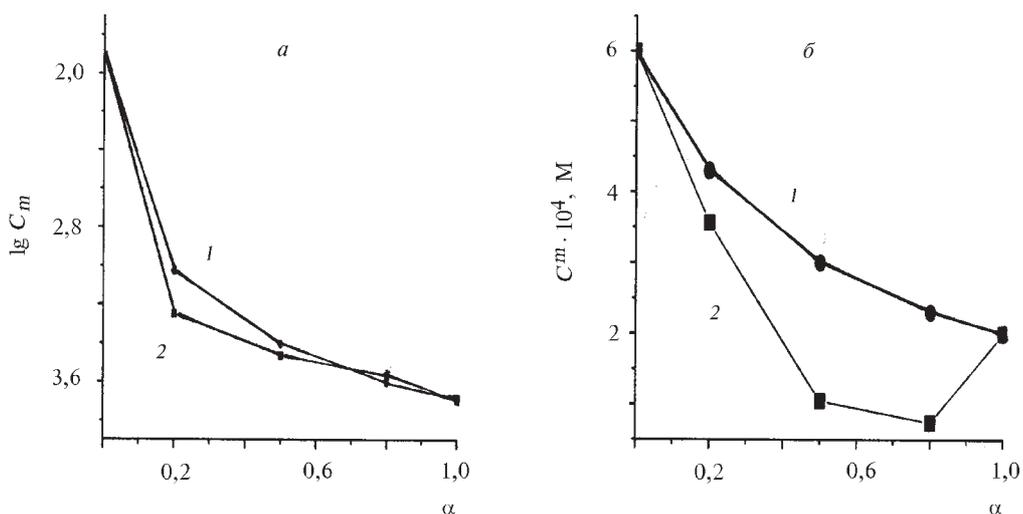


Рис. 3. Зависимость расчетных (1) и экспериментальных (2) значений ККМ от состава раствора для смесей TX-100–DTAB (а) и TX-100–ди-DDAB (б)

Т а б л и ц а 3

Расчет параметров взаимодействия и состава смешанных адсорбционных слоев TX-100 – ди-DDAB на межфазной поверхности раствор–воздух

$\sigma, \text{ мН/м}$		α		
		0,2	0,5	0,8
55	β^σ	0	–	–
	X_1^σ	0,90	1,00	1,00
50	β^σ	0	–0,64	–0,3
	X_1^σ	0,62	0,81	0,98
45	β^σ	0	–2,13	–2,46
	X_1^σ	0,5	0,67	0,80
40	β^σ	–0,3	–9,76	–4,77
	X_1^σ	0,46	0,54	0,68

обогащен неионогенным ПАВ. При любой мольной доле TX-100 для низкой общей концентрации раствора ($\sigma = 55 \text{ мН/м}$) адсорбционный слой содержит исключительно TX-100, так как это ПАВ является существенно более сильным поверхностно активным веществом, чем DTAB. При увеличении общей кон-

центрации раствора ($\sigma = 50 \text{ мН/м}$) при $\alpha_{\text{TX-100}} = 0,2$ в поверхностный слой входит незначительное количество DTAB; с ростом общей концентрации ПАВ в растворе (т.е. при снижении поверхностного натяжения) доля TX-100 в смешанных адсорбционных слоях незначительно уменьшается. При увеличении доли

TX-100 в растворе ($\alpha = 0,5$ ÷ $\alpha = 0,8$) он полностью вытесняет ДТАВ из адсорбционного слоя. Параметры взаимодействия во всех случаях отрицательны и увеличивается по модулю с ростом доли ДТАВ в поверхностном слое.

Адсорбционный слой TX-100-ди-DDAB при низких концентрациях сильно обогащен неионогенным ПАВ, но с ростом общей концентрации ПАВ содержание ди-DDAB в поверхностном слое увеличивается независимо от мольной доли TX-100 в растворе, хотя чем выше α_{TX-100} , тем менее резким становится это увеличение. В области высоких концентраций ($\sigma = 40$ мН/м) состав слоя практически совпадает с составом смешанных мицелл. Параметры взаимодействия в случае $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 0,8$ отрицательны и увеличиваются по модулю с ростом общей концентрации смеси.

Таким образом, установлено, что поведение смеси TX-100 – ДТАВ определяется поведением более

сильного ПАВ (TX-100), которое вытесняет второй, значительно менее поверхностно-активный компонент смеси (ДТАВ) из мицелл и адсорбционных слоев. Для растворов смеси TX-100–ди-DDAB обнаружены синергетические эффекты при мицеллообразовании и адсорбции, которые проявляются в том, что для смесей с $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 0,8$ ККМ смесей ниже ККМ индивидуальных ПАВ, а также в определенном концентрационном интервале поверхностное натяжение смесей ниже поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ. Установлено, что составы смешанных мицелл и адсорбционных слоев в области высоких концентраций совпадают и слабо зависят от состава раствора. Полученные для смесей TX-100–ди-DDAB с $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 0,8$ высокие отрицательные значения β^m и β^σ указывают на наличие сильного притяжения между ПАВ-компонентами смеси в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 02-03-32128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holland H.M., Rubigh D.N. Mixed Surfactant Systems. ACS Symp. 50. Washington // Amer. Chem. Soc. 1992. P. 491.
2. Rosen M.J. Phenomena in mixed surfactant systems. ACS Symp. Washington // Amer. Chem. Soc. 1986. P. 144.
3. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоидной химии. 1991. С. 60.
4. Zana R., Berraou M., Rueff R. // Langmuir. 1991. 7. N 8. P. 1072.
5. Zana R., Talmon Y. // Nature. 1993. 362. P. 228.
6. Alargova R.G., Kochijashky I.I., Sierra M.L., Kwetrat K., Zana R. // J. Colloid and Interface Sci. 2001. 235. P. 119.
7. Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л., 1979.
8. Li M., Rharbi Y., Winnik M.A. // J. Colloid and Interface Sci. 2000. 230. P. 135.
9. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2002. 64. № 2. С. 249.
10. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2002. 64. № 5. С. 685.
11. Carnero Ruiz C., Aguar J. // Molecular Phys. 1999. 97. N10. P. 1095.

Поступила в редакцию 22.01.04

MIXED MICELLES AND ADSORPTION LAYERS OF NONIONIC SURFACTANT WITH MONOMERIC AND DIMERIC CATIONIC SURFACTANTS

O.A. Soboleva, M.V. Krivobokova

(Division of Colloid Chemistry)

The adsorption at solution/air interface and the micellization in aqueous binary solutions of non-ionic (Triton X-100, TX-100) and cationic surfactants (dodecyltrimethylammonium bromide, DTAB, and its "dimmer" dibromide of N,N'-bis(N-dodecyl,N,N'-dimethyl)-1,2-diammonium ethane, di-DDAB) were investigated. According to Rubingh's and Rosen's regular solution model the interaction parameters and the composition of mixed micelles and adsorption layers were calculated. It was found that behavior of TX-100-DTAB mixtures determined by the behavior of more surface-active reagent (TX-100) which displaced the second component from the micelles and adsorption layers. The synergistic effects upon micellization and adsorption of TX-100-di-DDAB mixtures were established.