

УДК 544.77.051.62

О. О. Стрельцова, О. В. Волочач, О. Д. БондарОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
e-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua**ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ І АСОЦІАЦІЯ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ**

Виміряно поверхневий натяг водних розчинів катіонних (хлориду додециламонію і хлориду додецилпіридинію) та аніонної (додецилсульфат натрію, ДДСН) поверхнево-активних речовин (ПАР) у присутності поліакриламід (ПАА). Встановлено синергетичний ефект зниження поверхневого натягу змішаних розчинів катіонних ПАР з ПАА в усьому діапазоні концентрацій, і змішаних розчинів ДДСН з ПАА – в області достатньо розбавлених розчинів, в діапазоні мольних співвідношень компонентів сумішей – n (ПАР: ПАА) = 1: 1; 1: 0,25. Розраховано величини граничної адсорбції, значення площі, що припадає на молекулу/поверхнево-активний іон або асоціат (ПАР – ПАА) в адсорбційному шарі, а також величини стандартної вільної енергії Гіббса їх адсорбції. Відповідно до моделі Розена розраховано склад змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря і параметри міжмолекулярної взаємодії в адсорбційних шарах. Значення величини критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) індивідуальних ПАР в водних розчинах перевищують ККМ досліджуваних ПАР у присутності ПАА, що сприяє міцелоутворенню.

Ключові слова: поверхневий натяг, адсорбція, поверхнево-активна речовина, поліакриламід

Необхідність в дослідженні та регулюванні колоїдно-хімічних властивостей водних розчинів іоногенних і неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи в присутності полімерів обумовлено теоретичним і практичним інтересом до таких систем [1, 2]. Нейтральні полімери в розчинах іоногенних ПАР часто виявляють властивості поліелектролітів (ПЕ) [3, 4]. Змішані системи ПАР – ПЕ використовують як модельні об'єкти для вивчення складних міжмолекулярних взаємодій, що сприяють утворенню різних асоціативних структур. Для сумішей ПАР і ПЕ з протилежно зарядженими іонами визначальна роль належить силам електростатичного притягання. Можливість утворення міжмолекулярних агрегатів ПАР – ПЕ з однаковими зарядами залежить від гідрофобності компонентів системи, складу розчину тощо [3, 4], а також умов (температура, рН середовища, та ін.). В системах ПАР – ПЕ можуть в деяких випадках спостерігатися різні взаємодії: електростатичні, гідрофобні, диполь-дипольні, не виключено утворення водневих зв'язків [5, 6]. Як правило, фізико-хімічні властивості змішаних розчинів ПАР – полімер неадитивні. Тобто, властивості розчинів ПАР (поверхневий натяг, критична концентрація міцелоутворення (ККМ), електрична провідність та ін.), які містять полімери, відрізняються від властивостей розчинів індивідуальних ПАР. Відомі випадки як посилення (синергізм), так і послаблення (антагонізм) дії ПАР у суміші. Завдяки синергетичній дії суміші ПАР – полімер широко використовуються в багатьох технологіях.

Нижче викладені результати дослідження взаємозв'язку між поверхневими та об'ємними властивостями різних за складом іоногенних ПАР у розчинах, що містять аніонний поліелектроліт. В якості поліелектроліту було обрано поліакриламід, що використовується як флокулянт при очистці води, збагаченні корисних копалин та в інших технологічних процесах.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі застосовували катіонні ПАР з однаковою довжиною вуглеводневого радикалу: хлорид додецилдамонію (ХДДА) і хлорид додецилпіридинію (ХДДП), і аніонну ПАР – додецилсульфат натрію (ДДСН). Розчини КПАР і АПАР препаратів фірми “Acros Organic” марки “ч. д. а.” і фірми Fluka марки ч. відповідно, готували на дистильованій воді.

В якості поліелектроліту було використано аніонний поліакриламід (ПАА) з молекулярною масою $4,6 \cdot 10^6$ г/моль, яку визначали вискозиметричним методом за допомогою скляного капілярного вискозиметра ВПЖ-1 і розраховували за рівнянням Марка-Хаувінка [7]. Склад систем ПАР – ПАА характеризували відношенням кількості моль ПАР до осново-моль ПАА $n = [\text{ПАР}] : [\text{ПАА}]$. Концентрацію ПАА (осново-моль/л) розраховували з урахуванням молекулярної маси його мономірної ланки. Змішані розчини іоногенних ПАР і ПАА отримували змішуванням і витримували протягом 24 годин. Цього часу було достатньо для встановлення в системах рівноваги.

Поверхневий натяг досліджуваних водних розчинів на межі з повітрям вимірювали методом Вільгельмі у відсутності фонового електроліту з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² при температурі 298 ± 1 К [8]. Для забезпечення повного змочування платинову пластинку обробляли гарячою хромовою сумішшю та кип'ятили протягом 30 хвил. в дистильованій воді.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Відомо, що характерні ознаки взаємодії ПАР – полімер (мікро- або макрофазне розділення системи) проявляються в опалесценції, помутнінні. Досліджувані системи ПАР – ПАА були прозорими і значення оптичної густини не відрізнялися від вихідних даних для індивідуальних ПАР. Однак, відсутність утворення нової мікрофази для таких систем не є універсальним критерієм для оцінки міжмолекулярної взаємодії в системі ПАР – полімер [3,4]. Тому, для з'ясування можливості утворення асоціатів (ПАР – полімер) у водних розчинах і поверхневих шарах були проведені тензіометричні дослідження.

Попередні виміри поверхневого натягу водних розчинів ПАА показали, що при підвищенні його концентрації поверхневий натяг незначно знижується, тобто ПАА у воді характеризується в певному ступені поверхневою активністю [9]. Одержані ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ПАР і їх сумішей з ПАА (рис. 1–3) мають класичний вигляд ізотерм зв'язування ПАР – полімер та ПАР – білок [10, 11], вони увігнути. На ізотермах розчинів можна виділити три ділянки: на першій – в області малих концентрацій ПАР поверхневий натяг дещо зменшується, на другій – в області концентрацій $(2,7\text{--}8,3) \cdot 10^{-5}$ моль/л поверхневий

натяг зменшується різко, а при концентрації ПАР, більшої за критичну концентрацію міцелотворення (ККМ), не змінюється. На ізотермах є плато, що обумовлено асоціацією ПАР і ПАА, яке найбільш протяжне для суміші ХДДА – ПАА.

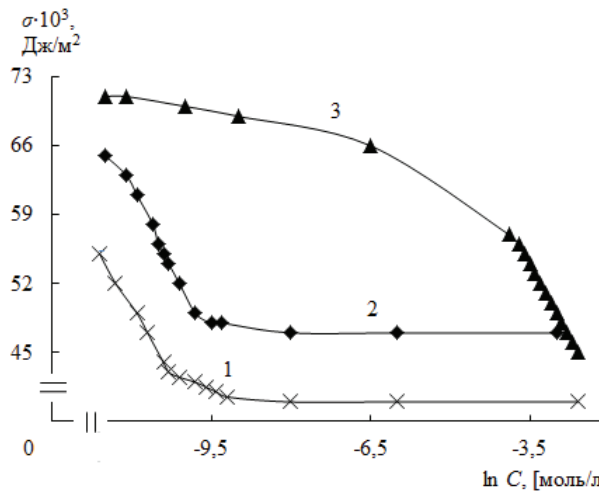


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ХДДА у відсутності (3) і в присутності ПАА при співвідношенні ХДДА: ПАА $n = 1:0,25$ (1), $n = 1:1$ (2).

Fig. 1. Isotherms of surface tension of CDDA solutions in the absence (3) and in the presence of PAA in the ratio of CDDA: PAA $n = 1:0,25$ (1), $n = 1:1$ (2).

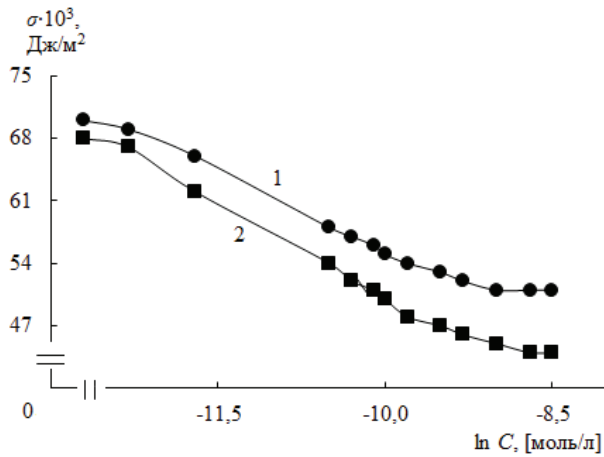


Рис. 2. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ХДДП у присутності ПАА при співвідношенні ХДДП: ПАА $n = 1:1$ (1), $n = 1:0,25$ (2).

Fig. 2. Isotherms of surface tension of CDDP solutions in the presence of PAA in the ratio of CDDP: PAA $n = 1:1$ (1), $n = 1:0,25$ (2).

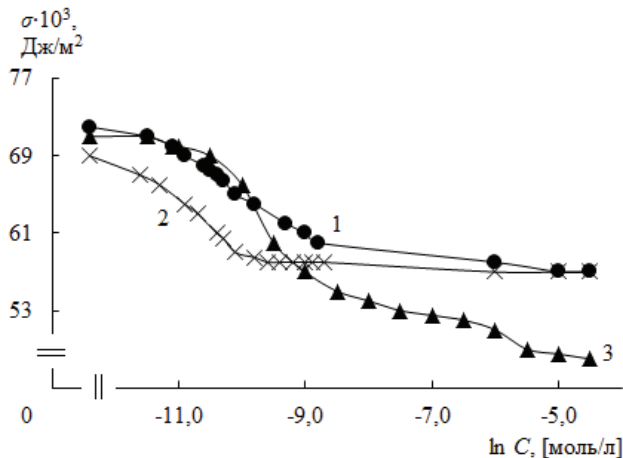


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ДДСН у відсутності (3) і у присутності ПАА при співвідношенні ДДСН: ПАА n = 1:1 (1), n = 1:0,25 (2).

Fig. 3. Isotherms of surface tension of SDDS solutions in the absence (3) and in the presence of PAA in the ratio of SDDS: PAA n = 1:0,25 (1), n = 1:1 (2)

Найменше зниження поверхневого натягу розчинів усіх досліджуваних сумішей спостерігається з підвищенням вмісту в розчині ПАА (співвідношення n (ПАР: ПАА) = 1:1). При різних мольних співвідношеннях ізотерми поверхневого натягу сумішей ХДДА, ХДДП з ПАА розташовані нижче ізотерм індивідуальних речовин (рис. 1). Тобто, компоненти сумішей ХДДА – ПАА і ХДДП – ПАА виявляють синергізм зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз розчин – повітря.

Порівнюючи ізотерми поверхневого натягу розчину індивідуального ДДСН і сумішей ДДСН – ПАА (рис. 3) можна висловити передбачення як про синергізм, так і антагонізм дії відповідно поверхневого натягу, що до того ж, це залежить від концентрації ДДСН. При низьких концентраціях розчину спостерігається синергізм взаємного впливу компонентів на поверхневі властивості системи, а при високих відбувається інверсія впливу ПАА на поверхневі властивості розчинів в залежності від концентрації ДДСН – антагонізм поверхневого натягу. На наш погляд інверсія поверхневого натягу відбувається відповідно з двох причин. По-перше, вирішальна роль при взаємодії однакових за зарядом ДДСН і ПАА належить гідрофобним взаємодіям неполярної частини молекули ДДСН (вуглеводневий радикал) з гідрофобними фрагментами ПАА. По-друге, тільки при визначених умовах гідрофобні взаємодії перекривають відштовхування однойменних зарядів ПАА і ДДСН [2, 11, 12].

На підставі аналізу експериментальних даних по визначенню рівноважного значення поверхневого натягу знайдені оптимальні адсорбційні параметри ПАР в змішаних розчинах на межі поділу фаз розчин – повітря.

По ізотермах поверхневого натягу $\sigma = f(\ln C)$ і двовимірного тиску $\Pi = f(C)$ були розраховані гранична адсорбція $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ (де Γ – рівноважна адсорбція ПАР;

C – рівноважна концентрація ПАР в об’ємі розчину; σ – поверхневий натяг досліджуваних водних розчинів; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура); значення площі, яку займає ПАР, асоціат (ПАР – ПАА) в адсорбційному шарі за рівнянням: $S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_{\rightarrow\infty})$ (де N_A – число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow\infty}$ – адсорбція ПАР, (ПАР – ПАА) на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря при концентрації, достатньо близькій до насичення); поверхнева активність $g = -(d\Pi/dc)_{c \rightarrow 0}$, а також стандартні величини вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР, (ПАР – ПАА) на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря $\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln \frac{\Gamma}{\Gamma_{\rightarrow\infty}}$ де d – товщина поверхневого шару ПАР, яка дорівнює в першому наближенні $\delta \cdot 6 \times 10^{-10}$ м [8]) і міцелоутворення $\Delta G_{\text{міц}}^0 = 2RT \ln KKM$.

Поверхнева активність досліджуваних іоногенних ПАР у присутності ПАА підвищується (залежно від мольного співвідношення компонентів) в 15,7–32,9 разів (ХДДА – ПАА), в 13,4–19,2 разів (ХДДП – ПАА) і в 21,7–26,7 (ДДСН – ПАА) разів відповідно в порівнянні з поверхневою активністю індивідуальних ПАР, завдяки більшій гідрофобності утворених асоціатів (ПАР – ПАА), і цей факт також свідчить про взаємодію ПАР з ПАА [11–16]. Утворені асоціати мають низьку розчинність і вони легше виштовхуються на поверхню розчину, ніж окремі молекули та іони ПАР.

Таблиця 1

Параметри адсорбції ХДДА, ХДДП і ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря і міцелоутворення у присутності ПАА

Table 1

Adsorption parameters of CDDA, CDDP and SDDS at the interface solution – air and micelle formation in the presence of PAA

n (ПАР : ПАА)	g, Дж·м/ моль	$\Gamma_{\rightarrow\infty} \cdot 10^6$, моль/м²	S_{\min}, нм²	$-\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{\text{міц}}^0$, кДж/моль	ККМ·10⁴, моль/л
ХДДА – ПАА						
1:0	0,07	1,50	0,49	31,1	23,2	120
1:0,25	2,30	2,50	0,30	31,9	23,7	0,7
1:1	1,10	2,30	0,26	32,9	23,4	0,8
ХДДП – ПАА						
1:0	0,05	1,10	0,55	21,2	20,8	150
1:0,25	0,96	2,90	0,33	26,7	22,8	1,0
1:1	0,67	2,60	0,42	25,3	22,0	1,4
ДДСН – ПАА						
1:0	0,03	0,30	0,28	27,4	23,7	83
1:0,25	0,80	0,75	0,22	32,5	25,1	0,4
1:1	0,65	0,61	0,25	30,5	23,7	0,7

Величини адсорбції ХДДА, ХДДП і ДДСН в області концентрації $(0,8-1,73) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $(0,9-1,4) \cdot 10^{-4}$ моль/л і $(0,8-2,23) \cdot 10^{-4}$ моль/л, відповідно, збільшуються (в 1,6–2,6 рази) при одночасному зниженні площі, що припадає на асоціат (ПАР – ПАА) в адсорбційному шарі (табл. 1). Значення площі, що припадає на молекулу/поверхнево-активний іон ХДДА, ХДДП і ДДСН не суперечать даним літератури [6, 17]. Найменше значення S_{\min} відповідає співвідношенню компонентів n (ПАР – ПАА) = 1: 0,25

Одержані по ізотермам поверхневого натягу значення ККМ ПАР у відсутності і присутності в розчині ПАА наведені в табл. 1. Значення величини ККМ індивідуальних ПАР в водних розчинах перевищують ККМ досліджуваних ПАР у присутності ПАА, що сприяє міцелоутворенню.

Зіставлення розрахованих значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) асоціатів (ПАР – ПАА) з індивідуальними ПАР при адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря показало, що адсорбція асоціатів є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції із індивідуальних водних розчинів. Величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР залежать від природи ПАР і складу розчину, що обумовлено геометричними складнощами, пов'язаними зі просторовим відштовхуванням утворених асоціатів. Це не протиречить уявленню [18], що рухомою силою адсорбції ПАР здебільшого є руйнування структури молекул води в контакті з гідрофобними радикалами при перенесенні останніх на міжфазну поверхню. Максимальне значення величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ спостерігається для системи ПАР – ПАА з n = 1: 0,25.

Результати аналізу зниження величини поверхневого натягу розчинів досліджуваних ПАР в присутності ПАА дозволили перейти до розглядання особливостей формування граничного шару змішаного розчину і встановленню механізму міжмолекулярної взаємодії в різних системах ПАР – ПАА.

Для розрахунку складу змішаних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря була використана модель Розена [19], яка може бути застосована для систем, одним з компонентів якої є високомолекулярна сполука [20]. Відповідно моделі Розена адсорбційний шар розглядається як окрема фаза, що знаходиться у рівновазі з розчином. Водний розчин – ідеальний, а адсорбційний шар – регулярний розчин одного компонента в іншому.

Величиною, яка характеризує взаємодію ПАР і ПАА в адсорбційному шарі служить параметр взаємодії (β^σ), який разом із складом (χ^σ) змішаного адсорбційного шару розраховували за рівняннями [21]:

$$\frac{(\chi^\sigma)^2 \ln(nC_{\text{сум}}^\sigma / \chi^\sigma C_1^\sigma)}{(1 - \chi^\sigma)^2 \ln[(1 - n)C_{\text{сум}}^\sigma / (1 - \chi^\sigma)C_2^\sigma]} = 1,$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(nC_{\text{сум}}^\sigma / \chi^\sigma C_1^\sigma)}{(1 - \chi^\sigma)^2},$$

де χ^σ – мольна частка ПАР в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз змішаний розчин ПАР – повітря; C_1^σ , C_2^σ , $C_{\text{сум}}^\sigma$ – молярні концентрації індивідуаль-

них розчинів ПАР, ПАА та їх сумішей відповідно, при яких досягається обране значення поверхневого натягу.

Результати розрахунків при значенні поверхневого натягу 59,0 мДж/м² наведені в табл. 2. Розрахований склад змішаних адсорбційних шарів, утворених при досліджуваних співвідношеннях компонентів суміші ПАР – ПАА вказують на збагачення шарів речовинами ХДДА і ХДДП, які мають значну поверхневу активність в порівнянні з ПАА. Для суміші ДДСН – ПАА спостерігається дещо слабше збагачення адсорбційного шару іонами додецилсульфату. Тобто знайдені значення χ^σ вказують на утворення змішаного поверхневого шару ПАР в присутності ПАА, що являється одною з причин синергетичної дії полімеру.

Таблиця 2

Значення мольної частки ПАР (χ^σ) і параметру міжмолекулярної взаємодії (β^σ) компонентів суміші в змішаних адсорбційних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря

Table 2

The value of the molar fraction of surfactants (χ^σ) and the parameter of intermolecular interaction (β^σ) of the components of the mixture in the mixed adsorption layers at the interface solution – air

n (ПАР: ПАА)	χ^σ			- β^σ		
	ХДДА	ХДДП	ДДСН	ХДДА	ХДДП	ДДСН
1: 0,25	0,87	0,80	0,65	7,8	6,5	5,7
1: 1	0,70	0,67	0,60	6,5	5,8	5,2

Розраховані значення параметра взаємодії є негативними $\beta^\sigma < 0$, що вказує на притягання досліджуваних ПАР і ПАА. Притягання більше для сумішей катіонна ПАР – ПАА, де взаємодіють протилежно заряджені ПАР і ПАА за рахунок сил електростатичного притягання і, частково, гідрофобних взаємодій.

Відповідно моделі Розену синергізм поверхневого натягу відбувається за умов $\beta^\sigma < 0$ і $|\ln C_1^0 / C_2^0| < |\beta^\sigma|$, що спостерігається при заданому значенні поверхневого натягу [21]. Для розчинів сумішей ХДДА – ПАА і ХДДП – ПАА обидві умови синергізму виконуються, але необхідно відмітити, що ступінь прояву синергетичного ефекту в процесі адсорбції ДДСН із змішаних водних розчинів з ПАА залежить не лише від мольного співвідношення компонентів, а й від концентрації розчину. Синергізм по поверхневому натягу для суміші ДДСН – ПАА виконується тільки в області розбавлених змішаних розчинів.

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримані дані показали суттєвий вплив поліакриламід на ККМ, поверхневу активність і структуру адсорбційних шарів хлориду додециламонію, хлориду додецилпіридинію, додецилсульфату натрію, що дозволяє передбачати і контролювати поверхневу активність і розчинність в системах ПАР – ПЕ із заданим складом, що має значення для цілого ряду технологічних процесів.

Суміші ПАВ – ПАА виявляють негативні відхилення від відповідних гіпотетичних ідеальних систем, іншими словами, при утворенні змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз змішаний розчин ПАВ – повітря спостерігається синергетичний ефект, що проявляється в зниженні поверхневого натягу змішаних розчинів ПАВ, в збільшенні величин адсорбції та значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря ($-\Delta G_{\text{адс}}^0 \approx 21\text{--}32$ кДж/моль). Поведінка досліджуваних сумішей ПАВ проаналізована в рамках підходу Розена, згідно з яким розраховано склад змішаного адсорбційного шару та параметр міжмолекулярної взаємодії між ПАВ різної природи і ПАА. Встановлена наявність взаємодії ПАВ і ПАА, про що свідчать негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші (величина β^σ змінюється від $-5,2$ до $-7,8$) в змішаному адсорбційному шарі, який, збагачений більш поверхнево-активними компонентами (χ^σ (ПАВ) = $0,60\text{--}0,87$). Значення величини критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) індивідуальних ПАВ в водних розчинах перевищують ККМ досліджуваних ПАВ у присутності ПАА, що сприяє міцелоутворенню.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Holmberg's K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 250 p. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
2. Барань Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами // Коллоидн. журн. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 591–595.
3. Стрельцова О.О., Мазурик А.О. Адсорбция сумішей Твінів з додецилсульфатом натрію на межі поділу фаз розчин – повітря // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 61–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158420](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158420)
4. Kosmella S., Shirahama K., Jaeger W., Willumeit R., Wille P., Haramus V. Investigation of polyelectrolyte – surfactant interactions. GKSS. [Rept]. – 1999. – № 12. – P. 35–36.
5. Барабанов В.П., Богданова С.А. Коллоидно-химические аспекты взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров // Вестн. Казанского технолог. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 7–25.
6. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей Плороника F68 с низкомолекулярными катионными поверхностно-активными веществами. 1. Поверхностное натяжение и ассоциация в водных растворах // Коллоидн. журн. – 2008. – Т. 70, № 2. – С. 160–165.
7. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 168 с.
8. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пос. для вузов. Л.: Химия, 1988. – 200 с.
9. Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф., Пузырева И.В. Адсорбция и мицеллообразование хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 5. – С. 80–84.
10. Комин А.В., Ильин А.А., Швецов О.К., Соловьев М.Е. Межмолекулярные взаимодействия в системах полимерное ПАВ – полибутадиен // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2008. – Т. 51, № 4. – С. 21–23.
11. Сачко А.В., Загордонский В.П., Волошиновский А.С., Голод Т.Ю. Механизм взаимодействия полиметакриловой кислоты с додецилбензолсульфонатом натрия в водных растворах // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1238–1245.
12. Бабак В.Г., Анчиоловский М.А., Вихорева Г.А. Механизм синергического действия бромида тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ – полиэлектролит, на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов // Коллоидн. журн. – 1996. – Т. 58, № 2. – С. 155–162.
13. Streltsova E. A., Mazuryk A. O. Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment // J. Water Chem. Technol. – 2018. – Т. 40, № 6. – С. 348–353. <https://doi.org/10.3103/s1063455x18060061>
14. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Чернышева М.Г. Модифицирование полистирола смешанными слоями плороника F68 и низкомолекулярных ПАВ // Структура и динамика дисперсных систем. – 2007. – № 1. – С. 32–37.

15. Вихорева Г. А., Бабак В. Г., Лукина И. Г. Структура комплексов цитилпиридиний хлорида и карбоксиметилхитина // Коллоидн. журн. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 345–349.
16. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей Плуороника L61 с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 284–290.
17. Eastoe J., Nave S., Downer A. Adsorption of Ionic Surfactants at the Air–Solution Interface. *Langmuir*. 2000. V. 16, N10. – P. 4511–4518.
18. Szymczyk K., Jańczuk B. The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface // *Langmuir: ACS J. Surf. Colloids*. – 2007. – Vol. 23, N9. – P. 4972–4981.
19. Rosen M. J., Hua X. Y. Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* – 1982. – Vol. 86, N1. – P. 164–172. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2)
20. Тугай А., Загордонський В. П., Волошиновський А. С. Закономерности ассоциации полиметакрило-вой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах // Журн. физ. Химии. – 2006. – Т. 80, № 6. – С. 1039–1045.
21. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. N. J.: John Wiley & Sons. Inc., 2004. – 444 p.

Стаття надійшла до редакції 24.11.2021

Е. А. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Д. Бондарь

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ Веществ в присутствии полиакриламида

Измерено поверхностное натяжение водных растворов катионных (хлорид додециламмония и хлорид додецилпиридиния) и анионного (додецилсульфат натрия) поверхностно-активных веществ в присутствии в растворе полиакриламида. Установлен синергетический эффект снижения поверхностного натяжения смешанных растворов катионных поверхностно-активных веществ с ПАА во всем диапазоне концентраций, и смешанных растворов ДДСН с ПАА в области достаточно разбавленных растворов в диапазоне мольных соотношений компонентов смеси – n (ПАР: ПАА) = 1: 1; 1: 0,25. Рассчитаны величины максимальной адсорбции, значения площади, приходящейся на молекулу или ассоциат ПАВ – ПАА в адсорбционном слое, а также величины стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции ассоциатов. В соответствии с моделью Розена рассчитан состав смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух, а также параметр межмолекулярного взаимодействия в адсорбционных слоях между молекулами, ионами катионных, анионного ПАВ и ПАА. Значения величин критической концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ в водных растворах превышают ККМ исследуемых ПАВ в присутствии ПАА, что способствует мицеллообразованию.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, адсорбция, поверхностно-активное вещество, полиакриламид

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, E. D. Bondar

Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

SURFACE TENSION AND ASSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTION SURFACTANTS IN THE PRESENCE OF POLYACRYLAMIDE

The surface tension of aqueous solutions of cationic (chloride dodecylammonium and chloride dodecylpyridinium) and anionic (sodium dodecylsulfate) surfactants was measured in the presence of polyacrylamide in the solution. A synergistic effect of reducing the surface tension of mixed solutions of cationic surfactants, in the region of sufficiently high concentrations of mixed solutions of sodium dodecyl sulfate, with polyacrylamide in the range of molar ratios of the mixture components – n (Surfactants: PAA) = 1: 1; 1: 0.25 was established. The values of the maximum adsorption, the values of the area per molecule or associate of surfactants in the adsorption layer, as well as the standard Gibbs free energy of adsorption of Surfactant–PAA associates are calculated. The surface activity of the studied ionic surfactants in the presence of PAA increases (depending on the molar ratio of components) in 15.7–32.9 times (CDDA – PAA), 13.4–19.2 times (CDDP – PAA) and 21.7–26.7 (SDDS – PAA) times, respectively, compared with the surface activity of individual surfactants. The values of the standard free Gibbs energy of surfactant adsorption depend on the nature of the surfactant and the composition of the solution. The maximum value is observed for the Surfactant – PAA with n = 1: 0.25. In accordance with Rosen's model, the composition of mixed adsorption layers at the solution-air interface is calculated, as well as the parameter of intermolecular interaction in adsorption layers between molecules, cationic and anionic ions surfactants and PAA, its composition was calculated (χ^s (surfactant) = 0,60–0,87) and the presence of strong interaction between the components of the mixture was installed ($\beta^s = - (5,2-7,8)$). On the basis of the obtained experimental and calculated data, a schematic structure of the adsorption layer, formed by binary mixtures surfactant – PAA at the interface of solution – air is proposed. The values of the critical micelle concentration (CMC) of individual surfactants in aqueous solutions exceed the CMC of the studied surfactants in the presence of PAA, which promotes micelle formation.

Key words: surface tension, adsorption, surfactant, polyacrylamide

REFERENCES

1. Holmbergs K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York, Marcel Dekker, 2004, 250 p. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
2. Baran Sh. *Vzaimodestvie vysokomolekulyarnykh flokulyantov z ionogennymi poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami* [Interaction of high molecular weight flocculants with ionic surfactants] *Kolloid. zhurn.*, 2002, vol. 64, no 5, pp. 591–595. (in Russian)
3. Streltsova E.A., Mazurik A.O. *Adsorbciya sumishey Twiniv z dodecylsulfatom natriu na mezhi podilu faz rastvor – vozduh* [Adsorption of Tween mixtures with sodium dodecylsulfate at the solution-air interface] *Visn. Odes. nac. univ. Him.*, 2019, vol. 24, no 1, pp. 61–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158420](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158420) (in Ukraine)
4. Kosmella S., Shirahama K., Jaeger W., Willumeit R., Wille P., Haramus V. *Investigation of polyelectrolyte – surfactant interactions*. GKSS. [Rept], 1999, no 12, p. 35–36.
5. Barabanov V.P., Bogdanova S.A. *Kolloidno-himicheskiye aspekty vzaimodestviya PAR z poverkhnost'yu polimerov* [Colloidal-chemical aspects of the interaction of surfactants with the surface of polymers] *Visn. Kazanskogo Tekhnolog. Univ.*, 2010, no 4, pp. 7–25. (in Russian)

6. Bogdanova U.G., Dolzhnikova V.D. *Surface and bulk properties of aqueous binary mixtures of pluronic F68 and low-molecular-weight cationic surfactants: 1. Surface tension and association in aqueous solutions* Colloid. J., 2008, vol. 70, no 2, pp. 138–143. <https://doi.org/10.1134/s1061933x08020038>
7. Vytitsyey U.I., Minc D.M. *Vysokomolekulyarnykh flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnykh i stochnykh vod* [High molecular weight flocculants in natural and waste water treatment processes] Moscow, Stroyizdat, 1984, 168 p. (in Russian)
8. Abramzon A.A., Zaichenko L.P., Fayngold S.I. *Poverhnostno-aktivni veshhestva: sintez, analiz, svoystva, primeneniya* [Surfactants: synthesis, analysis, properties, application] Uchb. pos. dlya vyzov. Leningrad, Khimiya, 1988, 200 p. (in Russian)
9. Streltsova E.A., Tymchyk A.F., Puzyreva I.V. *Adsorbciya i mitceloobrazovaniye kloridov alkylpiridiniya v prisutstvii pokiakrilamida* [Adsorption and micelle formation of alkylpyridinium chlorides in the presence of polyacrylamide] Ukr. khim. zhurn., 2008, vol. 74, no 5, pp. 80–84. (in Ukraine)
10. Komin A.V., Il'ine A.A., Shvetcov O.K., Solov'ev M.E. *Mezhmolekulyarnyye vzaimodeystviya v sistemakh polimernoe PAV–polybutadien* [Intermolecular interactions in polymer surfactant–polybutadiene systems] Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnol., 2008, vol. 51, no 4, pp. 21–23. (in Russian)
11. Sachko A.V., Zakordonskiy V.P., Voloshinodrbey A.S., Golod T.U. *The Mechanism of Interaction of Polymethacrylic Acid with Sodium Dodecylbenzenesulfonate in Aqueous Solutions*. Russ. J. Phys. Chem., 2009, vol. 83, no 7, pp. 1094–1101. <https://doi.org/10.1134/s0036024409070085>
12. Babak V.G., Anchilovskiy M.A., Vikhoreva G.A. *Mekhanizm sinergicheskogo deystviya bromide tetradecyltrimetilammoniya na poverkhnostnye natyazhenie ikh smeshanykh vodnykh rastvorov* [The mechanism of the synergistic action of tetradecyltrimethylammonium bromide and on the surface tension of their mixed aqueous solutions] Kolloid. zhurn., 1996, vol. 58, no 2, pp. 155–159. (in Russian)
13. Streltsova E.A., Mazuryk A.O. *Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment*. J. Water Chem. Technol. 2018, vol. 40, no 6. pp. 348–353. <https://doi.org/10.3103/s1063455x18060061> (in Ukraine)
14. Bogdanova U.G., Dolzhnikova V.D., Badyn G.A., Chernyshova M.G. *Modifitsirovanie polistirola smeshannymi sloyami Plurona F68 i nizkomolekulyarnykh PAR* [Modification of polystyrene with mixed layers of Pluronic F68 and low molecular weight surfactants] Stryktyra i dinamika dispersnykh sistem, 2007, no 1, pp. 32–37. (in Russian)
15. Vikhoreva G.A., Babak V.G., Lykina I.G. *Stroenie kompleksov tsetylpiridiniya khlorida i karboksimetylkhitina* [Structure of cetylpyridinium chloride and carboxymethylchitin complexes] Kolloid. zhurn., 1998, vol. 40, no 2, pp. 345–349. (in Russian)
16. Bogdanova U.G., Dolzhnikova V.D. *Poverkhnostnye i ob'yemnyye svoystva vodnykh rastvorov binarnykh smesey Plurona L61 z nizkomolekulyarnymi kationnymi poverhnostno-aktivnykh veshhestvami*. [Surface and volume properties of aqueous solutions of Pluronic L61 binary mixtures with low molecular weight surfactants] Visn. Mosc. univ. ser. Him., 2006, vol. 47, no 4, pp. 284–290. (in Russian)
17. Eastoe J., Nave S., Downer A. *Adsorption of Ionic Surfactants at the Air–Solution Interface – Langmuir*. 2000, vol. 16, no 10, pp. 4511–4518.
18. Szymczyk K., Jańczuk V.P. *The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface*. Langmuir. ACS J. Surf. Colloids., 2007, vol. 23, no 9, pp. 4972–4981.
19. Rosen M.J., Hua X.Y. *Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants*. J. Colloid Interface Sci., 1982, vol. 86, no 1, pp. 164–172. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2)
20. Tugay A., Zakordonskiy V.P., Voloshinovskiy A.S. *Zakonomernosti assotiatciiya polimetakrilovoye kisloty z benzetoni khloridom v vodnykh rastvorakh* [Regularities of the association of polymethacrylic acid with benzethonium chloride in aqueous solutions] Zhurn. fiz. Khim., 2006, vol. 80, no 6, pp. 1039–1045. (in Russian)
21. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons. Inc., 2004, 444 p.