

УДК 544.77.051.62

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. ТимчукОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua**ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ
АЛКІЛСУЛЬФАТІВ НАТРІЮ В ПРИСУТНОСТІ
НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПИРТІВ**

Методами кондуктометрії та тензіометрії вивчено вплив добавок низькомолекулярних спиртів (пропанол-1, пропанол-2 і бутанол-1) на процес міцелоутворення алкілсульфатів натрію (децил- і додецилсульфат натрію) в водних розчинах та адсорбцію на межі поділу фаз розчин – повітря. Експериментально встановлено, що введення 0,5-1,0 моль/дм³ спиртів у розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) сприяє процесу міцелоутворення АСН та підвищенню стійкості міцелярної фази, про що свідчить спостережуваний синергетичний ефект по критичній концентрації міцелоутворення (ККМ). Зниження ступеня зв'язування протиіонів супроводжується зменшенням величини ККМ. При постійній концентрації алкілсульфату натрію та зростаючій концентрації спирту питома електропровідність при різних концентраціях ПАР (до ККМ і вище за ККМ) зменшується. Енергія Гіббса міцелоутворення (ΔG_{mic}^0) АСН зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу від C₁₀ до C₁₂ зростає за абсолютною величиною від -27,4 до -35,4 кДж/моль. Порівняння величин стандартної вільної енергії адсорбції ΔG_{ads}^0 і міцелоутворення ΔG_{mic}^0 в системах АСН – спирт – вода показало, що адсорбція являється найбільш термодинамічно вигідним процесом в досліджуваних системах.

Ключові слова: кондуктометрія, тензіометрія, алкілсульфати натрію, міцелоутворення, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) у водних і неводних середовищах здатні до самоорганізації, утворення асоціатів, міжфазних і поверхневих шарів; ці властивості ПАР широко використовуються у промисловості. Більшість синтезованих із довголанцюгових спиртів ПАР, наприклад алкілсульфати і алкілсульфонати натрію, містять деяку кількість не прореагованого спирту. Крім того, для посилення ефективності дії ПАР часто застосовують в якості допоміжних речовин модифікатори (co-surfactants або со-ПАР), такі як: різні кислоти, діюли, спирти тощо [1, 2]. Відомо, що добавки спиртів змінюють ступінь іонізації міцел та ступінь зв'язування протиіонів іоногенних ПАР [3]. Чим довше вуглеводневий радикал молекул спирту, тим вигідніше їх включення до зовнішнього шару міцел; при цьому зменшується ступінь агрегації, тобто кількість молекул (іонів) ПАР, необхідних для утворення міцел [1].

На сьогоднішній день дискусійним залишається питання щодо впливу на критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) ПАР добавок низькомолекулярних водорозчинних спиртів [4-8]. З одного боку, вони можуть послаблювати гідрофобні взаємодії в розчині ПАР, що супроводжується підвищенням розчинності (ростом ККМ) ПАР – і в такому випадку низь-

комолекулярні спирти виступають як со-розчинники. З іншого боку, замала дифільність молекул спиртів (таких як пропанол, бутанол) та строго визначена їх концентрація у розчинах ПАР можуть бути причиною зниження ККМ міцелоутворюючих речовин. Вплив спиртів із коротким і середнім ланцюгом на ККМ, міцелярну масу і ступінь зв'язування катіонних ПАР представлений в роботах [8-10]. Досліджено міцелоутворення додецилсульфату натрію (ДДСН) у водних розчинах низькомолекулярних спиртів залежно від виду і концентрації спирту, температури та інших факторів [4, 9]. Методом флуоресцентної спектроскопії детально вивчено вплив бутанолу-1 на міцелоутворення ДДСН в водних розчинах [11]. Встановлено: з підвищенням вмісту спирту до певного значення величина ККМ ПАР знижується, причому за дії бутанолу-1 в розчинах ДДСН формуються міцели змішаного типу із розміром, меншим за розміри міцел за відсутності спирту. Багато зусиль прикладено для оцінки міцелоутворення в змішаних поверхнево-активних системах, де можна спостерігати явище синергізму або антагонізму. Такі ефекти проявляються в концентраційній залежності поверхневого натягу і ККМ, зміні розміру міцел, в'язкості розчину та інш. [11-13].

В даній роботі досліджено вплив низькомолекулярних спиртів (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1) на такі властивості системи алкілсульфат натрію (децил- або додецилсульфат натрію) – спирт – вода, як електропровідність і поверхневий натяг у широкому інтервалі концентрацій ПАР і со-ПАР з метою поповнити дані про модифікацію міцелярних властивостей аніонних ПАР та виявити закономірності зміни характеристик міцелоутворення та адсорбції АСН на межі поділу фаз розчин – повітря в залежності від положення функціональної групи і довжини вуглеводневого радикалу в молекулі речовини-модифікатора (со-ПАР).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використовували попередньо одноразово перекристалізовані децил- та додецилсульфат натрію (ДСН - $C_{10}H_{21}OSO_3Na$, ДДСН - $C_{12}H_{25}OSO_3Na$) фірми "Рійка" марки "ч." із вмістом основної речовини 97%. Для приготування вихідних $1,0 \times 10^{-1}$ моль/дм³ розчинів ДСН і $10,0 \times 10^{-3}$ моль/дм³ розчинів ДДСН застосовували бідистильовану воду. Чистоту води контролювали за величиною питомої електропровідності, що складала $2,0 \cdot 10^{-4}$ См/м, а поверхневий натяг води – $72,0 \pm 0,5$ мДж/м². В якості добавок використовували пропанол-1 і пропанол-2 (C_3H_7OH), бутанол-1 (C_4H_9OH), (марка "х.ч."). Значення ККМ алкілсульфатів натрію (АСН) за відсутності та в присутності низькомолекулярних спиртів визначали за ізо-термами питомої електропровідності, що вимірювали за допомогою кондуктометра марки EZODO PL – 700 ALS.

Були проведені дві серії вимірювань: експерименти з постійною концентрацією спирту і змінною концентрацією АСН і експерименти з постійною концентрацією АСН і змінною концентрацією спирту.

Рівноважне значення поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ПАВ та їх водно-спиртових розчинів визначали при кімнатній температурі ($T = 298 \pm 2 \text{ K}$) по методу Вільгельмі (пластинка, яка втягується) з точністю $\pm 0,5 \text{ мДж/м}^2$ [14]. Досліджувані системи досягали стану рівноваги за 2,5 години.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Значення ККМ децилсульфату натрію і додецилсульфату натрію в індивідуальних водних розчинах і в водно-спиртових розчинах були визначені кондуктометричним і тензіометричним методами за відповідними ізотермами (рис. 1 і рис. 2) і наведені в табл. 1. Значення ККМ, визначені за двома методами, узгоджуються і становлять для ДСН у воді $3,5 \times 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ($35,0 \pm 0,03 \text{ ммоль/дм}^3$), а для ДДСН – $8,32 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ ($8,32 \pm 0,03 \text{ ммоль/дм}^3$), що не суперечать значенням, наведеним в роботах [4, 6, 9-11]. В усіх випадках існують деякі незначні відмінності між значеннями ККМ, отриманими обома методами – кондуктометрії та тензіометрії.

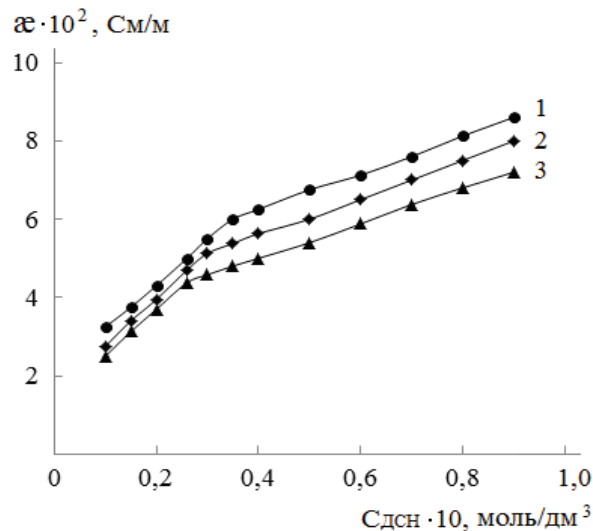


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності від концентрації ДСН у відсутності (крива 1) і за присутності пропанолу-1 з концентрацією $0,5 \text{ моль/дм}^3$ (крива 2) і $1,0 \text{ моль/дм}^3$ (крива 3).

Fig. 1. Dependence of specific electrical conductivity on the concentration SDS in absence (curve 1) and in the presence of propanol-1 with a concentration of $0,5 \text{ mol/dm}^3$ (curve 2) and $1,0 \text{ mol/dm}^3$ (curve 3).

Аналіз ізотерм питомої електропровідності водних розчинів АСН за відсутності та в присутності спирту показав, що вид кривих $\kappa = f(C_{\text{АСН}})$ характерний для систем, які утворюють в розчинах агрегати. Існує дві лінійні об-

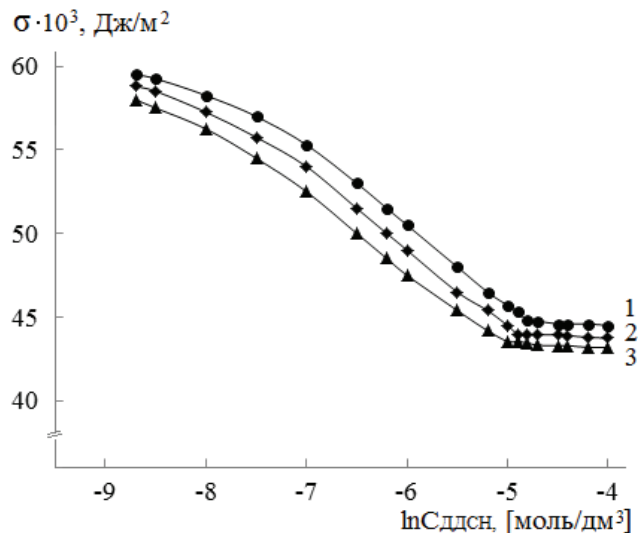


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації ДДСН у відсутності (крива 1) і за присутності пропанол-1 з концентрацією 0,5 моль/дм³ (крива 2) і 1,0 моль/дм³ (крива 3).

Fig. 2. Dependence of surface tension on the logarithm concentration of SDDS in absence (curve 1) and in the presence of propanol-1 with a concentration of 0,5 mol/dm³ (curve 2) and 1,0 mol/dm³ (curve 3).

ласті залежності питомої електропровідності від концентрації АСН – при низьких і при високих концентраціях. Точка зміни нахилу залежності $\kappa = f(C_{АСН})$ відповідає ККМ. Типовий приклад залежності питомої електропровідності системи від концентрації ДСН, отриманий в першій серії експериментів, наведений на рис. 1.

Добавки спиртів у водні розчини алкілсульфатів натрію впливають на процес їх міцелоутворення (рис. 3, табл. 1). Значення ККМ АСН у водно-спиртових розчинах, одержані двома методами, нанесені на рис. 3. Як і очікувалося, існує деяка розбіжність у значеннях ККМ, отриманих двома методами, однак, загальні тенденції в ККМ зі збільшенням концентрації спирту добре узгоджуються. Так, за присутності спиртів утворення міцел ДСН, ДДСН починається при дещо менших концентраціях ПАР, при чому значення їх ККМ зі збільшенням концентрації спирту від 0,2 до 1,0 моль/дм³ зменшуються (рис. 3), і нахил залежностей $ККМ = f(C_{спирту})$ збільшується зі зменшенням полярності спирту. Введення певної кількості спиртів у розчини ПАР сприяє процесу міцелоутворення АСН та підвищенню стійкості міцелярної фази, про що свідчить синергетичний ефект по ККМ: зменшення значень ККМ децил- і додецилсульфату натрію порівняно зі значеннями ККМ ПАР у воді за відсутності спирту (табл. 1). Значення ККМ зменшу-

Таблиця 1

Значення ККМ АСН в присутності низькомолекулярних спиртів, визначені кондуктометричним (I) і тензіометричним (II) методами

Table 1

The value of CMC of SAS in the presence of low molecular weight alcohols were determined by conductometric (I) and tensiometric (II) methods

Децилсульфат натрію – ДСН									
С спирту, моль/дм ³	Пропанол-1			Пропанол-2			Бутанол-1		
	β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³	
		I	II		I	II		I	II
0	0,50	35,0	34,5	0,50	35,0	34,5	0,50	35,0	34,5
0,2	0,52	34,3	34,0	0,54	34,5	34,0	0,58	28,8	28,5
0,5	0,55	32,0	30,5	0,56	31,5	30,3	0,68	20,2	19,7
1,0	0,60	26,6	25,7	0,61	27,0	26,7	0,73	–	–
Додецилсульфат натрію – ДДСН									
С спирту, моль/дм ³	Пропанол-1			Пропанол-2			Бутанол-1		
	β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³		β	ККМ ± 0,03, ммоль/дм ³	
		I	II		I	II		I	II
0	0,38	8,32	7,98	0,38	8,32	7,98	0,38	8,32	7,98
0,2	0,43	7,36	7,22	0,45	7,45	7,00	0,58	5,20	5,07
0,5	0,42	7,01	6,88	0,48	6,50	6,31	0,67	4,15	4,10
1,0	0,58	6,60	6,54	0,59	6,32	6,27	0,75	–	–

ються зі збільшенням довжини алкільного радикалу в молекулах спиртів. Пропанол-1 порівняно із пропанолом-2 дещо в більшому ступені знижує ККМ децил- і додецилсульфату натрію.

Автори робіт [1, 8, 11, 15] також відмічали, що введення низькомолекулярних спиртів у водні розчини іоногенних ПАР зменшує загальний заряд на міцелярній поверхні, ентропія змішування внаслідок проникнення молекул спирту у міцели зростає [16, 17], що призводить до більш сприятливіших умов міцелоутворення.

Спирти, що менш полярні, ніж вода, розподіляються між об'ємом середовища та міцелами ПАР, і завдяки проникненню їх молекул з поверхні всередину орієнтованої структури міцел, утворюють змішані міцели (на основі відповідного АСН і спирту). Можна вважати, що в інтервалі концентрацій спирту (0,5 – 1,0) моль/дм³ вони виступають як со-ПАР. Слід зазначити, що аналогічне явище спостерігали і автори робіт [11, 15].

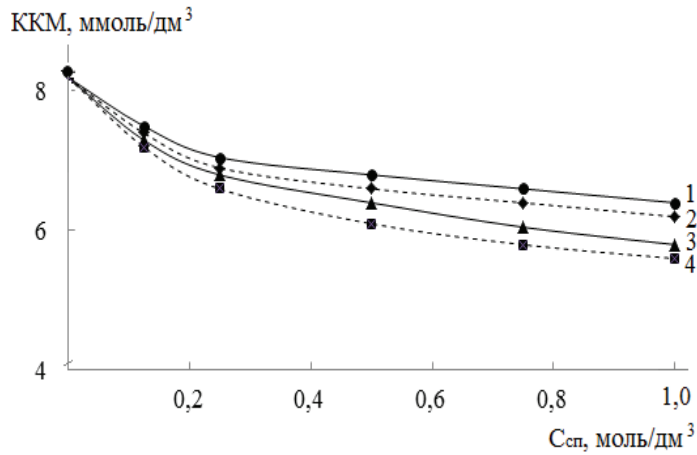


Рис. 3. Залежність ККМ для змішаних міцел ДДСН-спирт від С пропанолу-1 (криви 1, 2), бутанолу-1 (криви 3, 4). Кондуктометричні значення (криви 1, 3); Тензіометричні значення (криви 2, 4).

Fig. 3. Dependence of CMC for SDDS-alcohol mixed micelles on C of propanol-1 (curve 1, 2), butanol-1 (curve 3, 4). Conductivity values (curve 1, 3); Tensiometry values (curve 2, 4).

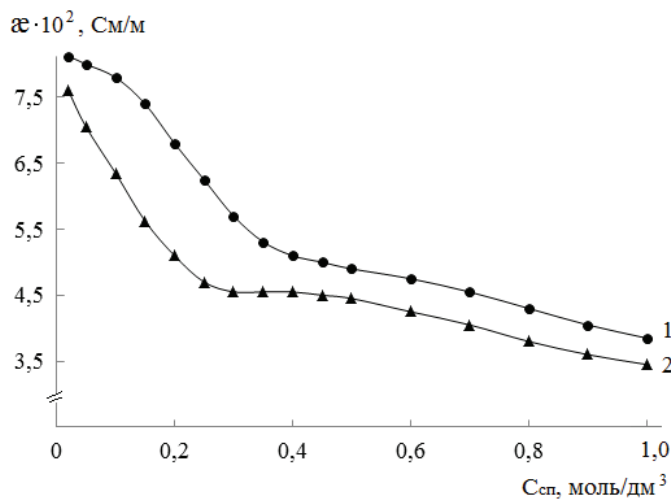


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності розчину ДСН ($C=0,03$ моль/дм³) від концентрації пропанолу-2 (крива 1), бутанолу-1 (крива 2).

Fig. 4. Dependence of specific electrical conductivity on SDS ($C=0,03$ mol/dm³) on concentration of propanol-2 (curve 1), butanol-1 (curve 2).

На рис. 4 наведений приклад експериментальної залежності питомої електропровідності системи при постійній концентрації ДСН і різній концентрації спирту, що були отримані у другій серії вимірювань. Залежність питомої електропровідності від концентрації бутанолу-1 більш складна, ніж її залежність від концентрації ДСН. При низьких концентраціях спирту спостерігається зміна нахилу кривих, при концентраціях спирту, що відповідають значенням ККМ, визначеним у першій серії дослідів. Досліди показали, що питома електропровідність при різних концентраціях ПАР (до ККМ, при ККМ і вище за ККМ) симбатно зменшується (рис. 5). При концентраціях спирту $\geq 0,8$ моль/дм³ питома електропровідність знижується незначно, тобто починає виходити на плато. Слід припустити, що різке зростання спирту в системі може призвести до поведінки спирту як сорозчинника ПАР і величина ККМ алкілсульфатів натрію почне підвищуватись, для підтвердження цього факту потребується проведення подальших досліджень.

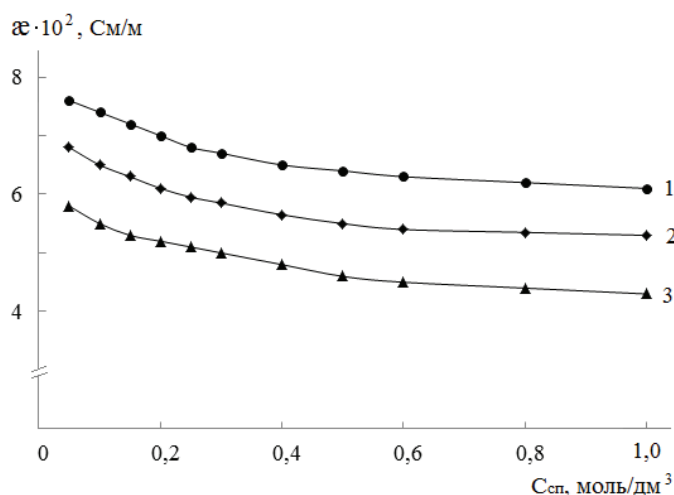


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності розчину ДДСН від концентрації пропанолу-2 при концентрації ДДСН: $0,12 \cdot 10^{-2}$ М (крива 1); $0,08 \cdot 10^{-2}$ М (крива 2); $0,06 \cdot 10^{-2}$ М (крива 3).

Fig. 5. Dependence of specific electrical conductivity solution SDDS on concentration of propanol-2 at concentration SDDS: $0,12 \cdot 10^{-2}$ M (curve 1); $0,08 \cdot 10^{-2}$ M (curve 2); $0,06 \cdot 10^{-2}$ M (curve 3).

Отримані експериментальні дані кондуктометрії дозволяють оцінити ступінь іонізації міцел (β) за методом Фрама: як відношення нахилу залежності $\kappa = f(C_{\text{АСН}})$ вище та нижче ККМ (як відмічають автори роботи [15]: метод дає дещо занижені значення β). Значення β визначає електростатичну взаємодію між зарядженими поверхнями міцел і протиіонами. Ступінь іонізації міцели β змінюється в ряду пропанол-1 < пропанол-2 < бутанол-1, тобто, спирт з довшим ланцюгом має більшу можливість проникати в міце-

ли. Нами встановлено, що при введенні спиртів в розчини ДСН та ДДСН ступінь іонізації міцел при постійній довжині вуглеводневого радикалу ПАР помірно збільшується з підвищенням вмісту спирту в розчині та полягає у межах від 0,50-0,73 і 0,38-0,75 відповідно. Варто зазначити, що виявлені в нашій роботі експериментальні результати не суперечать із даними впливу пропанолу і бутанолу з концентрацією від 0,25 до 2,5 моль/дм³ на ККМ додеканату калію [1].

Кількісно визначити вплив додавання спиртів у розчин ПАР на міцелоутворення можна за величиною стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення (ΔG_{mic}^0), що може бути розрахована за рівнянням, яке було отримано при застосуванні моделі псевдофазного розділення при рівновазі мономер – міцела для одно-одновалентних ПАР [18]: $\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha) RT \ln N_{ККМ}$ (де R – газова стала; T – температура, К; $\alpha = (1 - \beta)_{mic}$ – ступінь зв'язування протиіонів; $N_{ККМ}$ – ККМ, виражена мольною часткою (ККМ/ γ , де $\gamma = 55,5$ – число молей розчинника в 1 кг його маси)).

Значення енергії Гіббса міцелоутворення ΔG_{mic}^0 для змішаних міцел АСН – спирт, визначені за вищевказаним рівнянням, представлені в табл. 2, негативні та незначно зменшуються (за абсолютною величиною) зі збільшенням концентрації спиртів. Процес утворення міцел стає менш спонтанним [4]. Це можна пояснити зменшенням числа агрегації ПАР при збільшенні концентрації спирту, що впливає на густину заряду міцели, вивільнення протиіонів з поверхні міцел і підвищення електростатичного відштовхування між сульфогрупами АСН. Вплив пропанолу-1 і пропанолу-2 на значення ΔG_{mic}^0 АСН незначний і не залежить від положення ОН-групи.

Енергія Гіббса міцелоутворення (ΔG_{mic}^0) АСН зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу від C₁₀ до C₁₂ збільшується за абсолютною величиною від -27,4 до -35,4 кДж/моль.

Міжфазні властивості ПАР в розчині можуть надати деяку інформацію про взаємодію розчинник – розчинник, розчинник – розчинена речовина та ефективність дії дифільної молекули ПАР. В результаті проведених досліджень встановлено, що в присутності низькомолекулярних спиртів (пропанол-1, пропанол-2 і бутанол-1) рівноважний поверхневий натяг водних розчинів ДСН і ДДСН зменшується та його значення залежать від довжини вуглеводневого радикалу ПАР, концентрації і природи спирту. На підставі аналізу експериментальних даних знайдені оптимальні адсорбційні параметри ПАР в змішаних водно-спиртових розчинах на межі поділу фаз розчин – повітря (табл. 2). Вплив спиртів на адсорбцію АСН на межі поділу фаз рідина – повітря більший, ніж на їх агрегацію.

Поверхневий натяг розчинів ДСН в присутності спиртів знижується на 28 мДж/м², ДДСН – на 35 мДж/м². Спостерігаємий синергізм поверхневого натягу свідчить про взаємодію АСН зі спиртами і вказує на утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря.

По ізотермах поверхневого натягу $\sigma = f(\ln C)$ були розраховані величини адсорбції (Γ), які в розбавлених розчинах можна оцінити за рівнянням

Таблиця 2
 Параметри адсорбції ДСН, ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря
 і міцелотворення у присутності низькомолекулярних спиртів

Table 2

Adsorption parameters of SDS and SDDS at the interface solution – air
 and micellization in the presence of low molecular weight alcohols

Децилсульфат натрію – ДСН				
С спирту, моль/дм ³	$\Gamma_{max} \cdot 10^6,$ моль/м ³	S_{min}, A	$-\Delta G_{ads}^0,$ кДж/моль	$-\Delta G_{mic}^0,$ кДж/моль
(C₃H₇OH)-1				
0	4,2	39,5	33,4	27,4
0,2	4,5	36,9	32,8	27,1
0,5	5,8	28,6	31,3	26,8
1,0	6,5	25,5	30,9	26,6
(C₃H₇OH)-2				
0	4,2	39,5	33,4	27,4
0,2	4,6	36,1	32,3	26,7
0,5	5,7	29,1	31,5	26,8
1,0	6,6	25,2	30,6	26,3
(C₄H₉OH)-1				
0	4,2	39,5	33,4	27,4
0,2	5,0	33,2	31,9	26,6
0,5	6,3	26,3	31,0	26,7
1,0	7,0	23,7	-	-
Додецилсульфат натрію – ДДСН				
(C₃H₇OH)-1				
0	5,8	28,6	40,3	35,4
0,2	6,5	25,5	39,2	34,8
0,5	7,8	21,3	38,2	34,2
1,0	8,5	19,5	38,3	34,7
(C₃H₇OH)-2				
0	5,8	28,6	40,3	35,4
0,2	6,7	24,8	39,0	34,4
0,5	8,0	20,7	38,2	34,1
1,0	8,7	19,1	37,8	34,0
(C₄H₉OH)-1				
0	5,8	28,6	40,3	35,4
0,2	7,5	22,1	39,6	35,0
0,5	8,8	18,9	38,0	34,6
1,0	10,2	16,3	-	-

$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$, (де Γ – рівноважна адсорбція ПАР; C_p – концентрація ПАР в об’ємі розчину; σ – поверхневий натяг розчинів).

Величини Γ_{max} ДСН та ДДСН при концентрації розчинів (область концентрації розчинів: ДСН $(0,2-5,0) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³), ДДСН – $(0,2-10,0) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), для розрахунку яких було використано рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді:

$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} \beta_L} + \frac{C_p}{\Gamma_{max}}$ (де β_L – константа, яка пов’язана з константою адсорбційної рівноваги K_L виразом [19]: $K_L = \gamma \beta_L \frac{S_p}{S_a}$

(де γ – число молей розчинника в 1 кг його маси; S_p і S_a – площі, які займають на поверхні відповідно молекули речовини, адсорбованої з розчину і молекули води) зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі спирту дещо збільшується. Спостережуване явище пояснюється утворенням поверхнево-активних гідрофобізованих змішаних асоціатів (в значному інтервалі концентрації спиртів), здатних до більшої адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря, ніж індивідуальні АСН.

Площа, яка припадає на молекулу ПАР S_{min} в насиченому адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин – повітря, розрахована за формулою: $S_{min} = \frac{1}{(\Gamma_{max} N_A)}$ (де N_A – число Авогадро), зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі спирту і його концентрації.

Значення адсорбційних параметрів АСН немонотонним чином залежать від концентрації спиртів в системах АСН – спирт – вода. Для ДСН і ДДСН в присутності добавок спиртів відбувається незначне збільшення величини адсорбції при одночасному зниженні площі, що припадає на частинку в адсорбційному шарі (табл. 2), що вказує на гідрофобізацію ПАР, та посилення їх дифільності. Спостережуване зростання величини адсорбції АСН узгоджується з даними, отриманими авторами [6] та залежить від концентрації спирту в розчині.

Адсорбційну здатність зазвичай зв’язують з величиною S_{min} або зі зворотною величиною Γ_{max} . Однак більш інформативною величиною є енергетична характеристика процесу – вільна енергія адсорбції Гіббса (ΔG_{adc}^0), для визначення якої існують різні рівняння, що визначаються вибором стандартного стану системи. При описанні адсорбції зі змішаних систем виникають труднощі у визначенні ступеня іонізації змішаного моношару, тому стандартний стан системи зручно визначати таким чином, щоб вираз для ΔG_{adc}^0 не залежав від природи ПАР. Для опису адсорбції ПАР у широкому інтервалі концентрацій Розен [4] запропонував рівняння: $\Delta G_{adc}^0 = RT \ln a - \pi S_{min} N_A$ (де $\pi = \Delta \sigma$ – поверхневий тиск адсорбційного шару ПАР; a – активність молекул ПАР при фіксованому значенні π), в якому активність молекул ПАР зафіксована при визначеному значенні двомірного тиску. Використання цього рівняння обмежено верхньою межею концентрації ПАР, оскільки при досягненні ККМ виникають труднощі при визначенні величини граничної адсорбції. В роботах [4, 20] показано, що хорошим наближенням для оцінки ΔG_{adc}^0 є рівняння $\Delta G_{adc}^0 = \Delta G_{mic}^0 - \pi / \Gamma_{max}$ (де $\pi = \sigma_0 - \sigma_{ККМ}$).

Аналіз наших розрахунків з використанням цього рівняння показав, що значення ΔG^0_{ads} змінюються для систем ДСН – спирт – вода в межах від -30,6 кДж/моль до -32,8 кДж/моль і для систем ДДСН – спирт – вода від -37,8 кДж/моль до -39,6 кДж/моль. Порівняння величин стандартної вільної енергії адсорбції ΔG^0_{ads} і міцелоутворення ΔG^0_{mic} в системах АСН – спирт – вода показало, що адсорбція є найбільш термодинамічно вигідним процесом в досліджуваних системах, а упаковка «молекул» ПАР в міцели менш щільна, порівняно з упаковкою в змішаному адсорбційному шарі. Найбільші значення (за абсолютною величиною) ΔG^0_{ads} і ΔG^0_{mic} спостерігаються в системах АСН – спирт – вода при невеликих (0,01 – 0,2) моль/дм³ концентраціях спиртів.

Отже, одержані результати свідчать про вплив низькомолекулярних спиртів на критичну концентрацію міцелоутворення алкілсульфатів натрію і структуру змішаних адсорбційних шарів, що формуються в розбавлених водних розчинах і дозволяють передбачати та контролювати поверхневу активність і взаємодію в системах ПАР – спирт із заданим їх співвідношенням, що має значення для цілого ряду технологічних процесів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Холмберг К, Йёнссон Б, Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – New York : Marcel Dekker, 2004. – 250 p.
2. Ковтун А. И., Хилько С. Л., Жолоб С. А., Рыбаченко В. И. Влияние низших спиртов на адсорбционные характеристики растворов додецилсульфата натрия на границе раздела жидкость-газ // Коллоид журн. – 2010. – Т. 72, № 3. – С. 380-386.
3. Zana R., Yiv S., Strazielle C., Lianos P. Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions // J. Colloid. Interface Sci. – 1981. – Vol. 80. – P. 208-214.
4. MacDonald St., MacLennan Sh., Gerrard Marangoni D. Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 302. – An 112531. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112531>
5. Zdziennicka A., Janczuk B. Modification of adsorption, aggregation and wetting properties of surfactants by short chain alcohols // Adv. Colloid Interface Sci. – 2020. – Vol. 284. – An 102249. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102249>
6. Jing Huang, Zhao Hua Ren. Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solution containing different alcohols and its interfacial adsorption // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 316. – An 113793. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113793>
7. Shahin Khosharay, Mehrnoosh Talebi, Tala Akbari Saeed, Sepideh Salehi Talaghani. Experimental and modeling study of the surface tension and interface of aqueous solutions of alcohols, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and their mixtures // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 249. – P. 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.123>
8. Ketan C. Kuperkar, Jitendra P. Mata, Pratap Bahadur. Effect of 1-alkanols/salt on the cationic surfactant micellar aqueous solution – A dynamic light scattering study // Colloids Surf. A. – 2011. – Vol. 380. – P. 60-65.
9. Bakshi M.S. Micelle Formation by Sodium Dodecyl Sulfate in Water Additive Systems // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – Vol. 69. – P. 2723–2729.
10. Podchasskaya E.S., Us'yarov O.G. Binding of Counterions by Micelles of Ionic Surfactants // Colloid. J. – 2005. – Vol. 67. – P. 184–188.
11. Шилова С.В., Фалалева Т.С., Зинурова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Изучение влияния бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии // Хим. и хим. технол. – 2014. – Т. 57, вып. 7. – С. 70-73.
12. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions. – England: J. Wiley & Sons. 2003. – 528 p.
13. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. – Canada: John Wiley & Sons. 2004. – 444 p.

14. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
15. *Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А.* Термодинамика мицеллообразования анионных ПАВ с двухзарядным анионом // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2008. – Т. 6, № 2. – С. 563-570.
16. *Логинава Л.П., Галат М.Н., Яковлева Е.Ю.* Влияние некоторых алифатических спиртов и кислот на мицеллярные свойства додецилсульфата натрия // *Вісник ХНУ.* – 2007. – № 15(38). – С. 109-118.
17. *Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Voichenko A.P.* Effect of Aliphatic Alcohols and Aliphatic Carboxylic Acids on the critical Micelle and Counter-ion Binding Degree of Sodium Dodecylsulfate // *J. Mol. Liq.* – 2009. – Vol. 145. – P. 177–181.
18. *Nagarajan J.R., Ruckenstein E.* Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach // *Langmuir.* – 1991. – Vol. 7. N 12. – P. 2934–2969. <https://doi.org/10.1021/la00060a012>
19. *Когановский А. М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И. Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
20. *Fenta A.D.* Surface and thermodynamic studies of micellization of surfactants in binary mixtures of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol with water // *Int. J. Phys. Sci.* 2015. – Vol. 10, N 8. – P. 276-288. <https://doi.org/10.5897/LIPS2015.4288>
21. *Penfold J., Taylor D. J. F., Thomas R. K.* Adsorption of Polymer/Surfactant Mixtures at the Air–Water Interface: Ethoxylated Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate // *Langmuir.* – 2003. – Vol. 19. – P. 7740-7745.

Стаття надійшла до редакції 18.03.2024

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, A. F. Tymchuk

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

SURFACE PROPERTIES AND MICELLIZATION OF SODIUM ALKYL SULPHATES IN THE PRESENCE OF LOW-MOLECULAR ALCOHOLS

The process of micellization of sodium alkyl sulfates (SAS : sodium decyl- (SDS) and dodecylsulfate (SDDS)) of formation in aqueous solution without or with alcohols including propanol-1, propanol-2 and butanol-1 and their adsorption behavior at air-liquid interface were investigated with both the tensiometry and the conductometry at 298 K. The effect of chain length of alcohol on micellar and interfacial properties were discussed. Some parameters including surface excess concentration (Γ_{\max}), minimum area per surfactant molecule (S_{\min}) at air-liquid interface, degree of ionization of micelle, and standard free energy of adsorption and micellization, etc. are estimated. It was experimentally established that the introduction of 0.5-1.0 mol/dm³ of alcohols into surfactant solutions contributes to the process of micellar formation of SAS and increases the stability of the micellar phase, as evidenced by the observed synergistic effect on the critical micelle concentration (CMC). The addition of different alcohols changes the values of Γ_{\max} , S_{\min} , CMC of SDS and SDDS and induces an increase in degree of ionization (β) of micelle relative to that in pure water. When alcohols are introduced into SDS and SDDS solutions, the degree of ionization of micelles at a constant length of the alkyl radical of surfactant moderately increases with increasing alcohol content in the solution and ranges from 0.50-0.73 and 0.38-0.75, respectively. Also, the effect of alcohol was discussed. The obtained thermodynamic parameters were used to confirm these behaviors of interfacial adsorption or micellization. An increase in chain length of alcohol promotes the micellization process. The CMC values decrease with increasing length of the alkyl radical of alcohols. Propanol-1, compared to propanol-2, somewhat reduces the value of SDS and SDDS CMC to a greater extent. Standard free energy of micellization ΔG_{mic}^0 , also confirms the micellization behavior. Standard free energy of adsorption (ΔG_{ads}^0) indicates that an increase in the chain length of alcohol in aqueous solution is favorable to the adsorption of SDS and SDDS at air-liquid interface. A comparison of the values of the standard free energy of adsorption and micelle formation in sodium alkyl sulfates – alcohols – water systems showed that adsorption is the most thermodynamically advantageous process in the studies systems,

and the packing of surfactant “molecules” in micelles is less dense, compared to packing in a mixed adsorption layer.

Key words: conductometry, tensiometry, sodium alkyl sulfates, micellization, propanol-1, propanol-2, butanol-1

REFERENCES

- Holmbergs K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York, Marcel Dekker, 2004, 250 p.
- Kovtun A. I., Khilko S. L., Zholob S. A., Rybachenko V. I. *The effect of lower alcohols on the adsorption characteristics of sodium dodecyl sulfate solutions at the liquid-liquid interface*. Kolloid. zhurn., 2010, vol. 72, no 3, pp. 380-386. (in Russian)
- Zana R., Yiv S., Strazielle C., Lianos P. *Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions*. J. Colloid Interface Sci., 1981, vol. 80, pp. 208-214.
- MacDonald St., MacLennan Sh., Gerrard Marangoni D. *Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects*. J. Mol. Liq., 2020, vol. 302, an 112531.
- Zdziennicka A., Janczuk B. *Modification of adsorption, aggregation and wetting properties of surfactants by short chain alcohols*. Adv. Colloid Interface Sci., 2020, vol. 284, an 102249.
- Jing Huang, Zhao Hua Ren. *Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solution containing different alcohols and its interfacial adsorption*. J. Mol. Liq., 2020, vol. 316, an 113793.
- Shahin Khosharay, Mehrnoosh Talebi, Tala Akbari Saeed, Sepideh Salehi Talaghani. *Experimental and modeling study of the surface tension and interface of aqueous solutions of alcohols, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and their mixtures*. J. Mol. Liq., 2018, vol. 249, pp. 245-253.
- Ketan C. Kuperkar, Jitendra P. Mata, Pratap Bahadur. *Effect of 1-alkanols/salt on the cationic surfactant micellar aqueous solution – A dynamic light scattering study*. Colloids Surf. A., 2011, vol. 380, pp. 60-65.
- Bakshi M.S. *Micelle Formation by Sodium Dodecyl Sulfate in Water Additive Systems*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, vol. 69, pp. 2723–2729.
- Podchasskaya E.S., Us'yarov O.G. *Binding of Counterions by Micelles of Ionic Surfactants*. Colloid. J., 2005, vol. 67, pp. 184–188
- Shilova S.V., Falaleeva T.S., Zinurova O.A., Tretyakova A.Ya., Barabanov V.P. *Study of the effect of butanol-1 on micellization of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions by fluorescence spectroscopy*. Khim. khim. Tekh., 2014, vol 57, no 7, pp. 70-73. (in Russian)
- Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. England, J. Wiley and Sons. 2003, 528 p.
- Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Canada, John Wiley and Sons, 2004, 444 p.
- Abramzon A.A., Zaichenko L.P., Fayngold S.I. *Poverhnostno-aktivni veshhestva: sintez, analiz, svoystva, primeniya. Surfactants: synthesis, analysis, properties, application*. Uchb. pos. dlya vyzov. Leningrad, Khimiya, 1988, 200 p. (in Russian)
- Kolesnikova E.N., Glukhareva N.A. *Thermodynamics of micellization of anionic surfactants with a doubly charged anion*. Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies. 2008, vol. 6, no 2, pp. 563-570. (in Ukraine)
- Loginova L.P., Galat M.N., Yakovleva E.Yu. *Influence of some aliphatic alcohols and acids on micellar properties of sodium dodecyl sulfate*. J. of V.N. Karazin KNU. 2007, no770, Issue 15(38), pp. 109-118. (in Ukraine)
- Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. *Effect of Aliphatic Alcohols and Aliphatic Carboxylic Acids on the critical Micelle and Counter-ion Binding Degree of Sodium Dodecylsulfate*. J. Mol. Liq., 2009, vol. 145, pp. 177–181.
- Negarajan J.R., Ruckenstein E. *Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach*. Langmuir, 1991, vol. 7, no 12, pp. 2934–2969. <https://doi.org/10.1021/la00060a012>
- Koganovsky A. M., Klimenko N. A., Levchenko T. M., Roda I. G. *Adsorption of organic substances from water*. Leningrad, Chemistry, 1990, 256 p. (in Russian)
- Fenta A.D. *Surface and thermodynamic studies of micellization of surfactants in binary mixtures of 1,2-ethanediol and 1,2,3-propanetriol with water*. Int. J. Phys. Sci., 2015, vol. 10, no 8, pp. 276-288. <https://doi.org/10.5897/LIPS2015.4288>
- Penfold J., Taylor D. J. F., Thomas R. K. *Adsorption of Polymer/Surfactant Mixtures at the Air–Water Interface: Ethoxylated Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate*. Langmuir, 2003, vol. 19, pp. 7740-7745.