

УДК 675.023.25

Д.С. МАТВЕЙЦОВА, С.А. КАРВАН, О.А. ПАРАСКА  
Хмельницький національний університет**ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ  
БІНАРНОЇ СУМІШІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

*Метою проведених експериментів є оцінка поведінки бінарної системи суміші поверхнево-активних речовин з різнойменними зарядами, виявлення синергетичних та антогонічних ефектів у цих сумішах.*

*В роботі проведено дослідження міцелоутворення у суміші катіонактивної та аніонактивної поверхнево-активних речовин, надано оцінку та аналіз міжмолекулярної взаємодії в розчинах поверхнево-активних речовин із застосуванням теорії регулярних розчинів і моделі псевдофазового розділення.*

*В результаті аналізу отриманих експериментальних даних критичної концентрації міцелоутворення та її розрахункових значень доведено синергізм, тобто позитивне відхилення від ідеальної поведінки, в розчинах суміші поверхнево-активних речовин при мольній концентрації катіонактивної поверхнево-активної речовини більше 66,7 % в суміші з аніонактивною речовиною.*

*Ключові слова: поверхнево-активна речовина, ПАР, суміш ПАР, міцелоутворення, ККМ, теорія регулярних розчинів, модель псевдофазового розділення.*

D.S. MATVEITSOVA, S.A. KARVAN, O.A. PARASKA  
Khmelnitskyi National University, Khmelnytskyi, Ukraine**THE RESEARCH OF THE MICELLE FORMATION IN SOLUTIONS  
OF BINARY MIXTURE OF THE SURFACTANTS**

*Abstract – The aim of the research is the assessment of behaviour of a binary mixture of the surface-active substances with opposite charges and the detection of the synergetic and antagonistic effects in these mixtures.*

*The process of the formation of micelles in a mixtures of cationic and anionic surfactants has been studied, the assessment and the analysis of intermolecular interaction in solutions of surfactants with application of the theory of the regular solutions and model of the pseudo phase division has been carried out.*

*A synergism in the solutions of surfactants at the molar concentration of cationic surfactants more than 50 % in the mixtures with anionic surfactants has been proved on the basis on the analysis of the obtained experimental data of the critical concentration of micelle formation that is a positive deviation from ideal behaviour of the solutions.*

*Keywords: surfactants, binary mixture, micelle formation, theory of the regular solutions, model of the pseudo phase division.*

**Вступ**

Утворення міцел в розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) відбувається внаслідок утворення асоціатів з молекул ПАР у вузькій області концентрацій, яка називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). Визначення ККМ, складу змішаних міцел і адсорбційних шарів на різних межах розподілу фаз відіграє важливу роль у моделюванні структури і властивостей цих систем, а також в описі різних колоїдно-хімічних процесів (адсорбції, змочування, солюбілізації, міцелярного каталізу та інших властивостей).

Для бінарних сумішей іоногенних і неіоногенних ПАР характерні явно виражені ефекти міжмолекулярної взаємодії, які супроводжуються утворенням міжмолекулярних агрегатів, комплексів різної природи в розчинах [1, 2].

**Постановка завдання дослідження**

Механізм взаємодії і природа міжмолекулярних асоціатів залежить від природи ПАР та від їх співвідношення у розчині. При використанні бінарних сумішей аніонактивних ПАР з катіонактивними ПАР міжмолекулярна взаємодія буде обумовлена, перш за все, силами електростатичного притягування протилежно заряджених поверхнево-активних іонів ПАР, а також гідрофобною взаємодією неполярних вуглеводневих радикалів і утворенням водневих зв'язків [3, 4]. В результаті взаємодії між молекулами ПАР утворюються змішані міцели, в яких вміст молекул ПАР різної природи залежить від їх взаємодії в розчині.

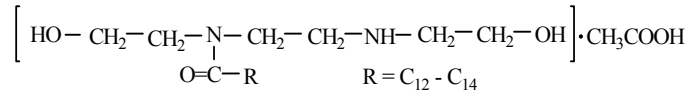
На сьогоднішній день досліджено колоїдно-хімічні властивості багатьох змішаних систем на основі суміші іоногенних ПАР [5– 7 та ін.], але механізм їх взаємодії в розчині і утворення змішаних міцел залежить від будови і хімічних властивостей молекул ПАР в кожному конкретному випадку. Отже, дослідження взаємодії катіонактивної та аніонактивної ПАР є актуальним, оскільки дані про характер і силу взаємодії між компонентами в сумішах такого типу неоднозначні.

**Об'єкти та методи дослідження**

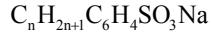
Для проведення експериментів використано аніонактивну ПАР – сульфенол НП-3 (ТУ У 24.6-20257936-022: 2006) та катіонактивну ПАР – барвямід 2К (ТУ У 24.1-32257423-118: 2005).

Барвямід 2К – це ПАР катіонного характеру, цей продукт одержують під час взаємодії β-

оксіетилетилендіаміну та вищих жирних кислот (ВЖК) фракції C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> або C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> з подальшою нейтралізацією оцтовою кислотою.



Сульфонол НП-3 – це аніоноактивна ПАР, натрій алкилбензосульфونات на основі α-олефінів термічного крекінгу парафінів зі вмістом в радикалі 8-12 атомів Карбону.



Визначення поверхневого натягу та ККМ суміші проведено використовуючи метод максимального тиску в бульбашці [8]. З графіків ізотерм поверхневого натягу розчинів ПАР у напівлогарифмічних координатах визначали ККМ для сумішей ПАР при різних температурах. ККМ при ідеальній поведінці суміші ПАР визначали численним методом розрахунків з використанням програми Maple 14.

### Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз графіків на рисунку 1 свідчить про те, що суміші катіоноактивної ПАР з аніоноактивною ПАР при міцелотворенні і адсорбції на міжфазній поверхні розчин/повітря ведуть себе неідеально і їх значення відхиляються від адитивних. Залежно від співвідношення компонентів в розчині спостерігаються антагоністичні і синергетичні ефекти. Так, синергетичний ефект проявляється, починаючи із мольної частки барвamide 2К більшої 50 % у суміші з сульфонолом НП-3. До мольного співвідношення ПАР у розчині 1: 1 спостерігається антагонізм у значеннях ККМ. При змішуванні ПАР при їх стехіометричному співвідношенні спостерігається помутніння і утворення осаду, що пов'язано з утворенням нерозчинних у воді міжмолекулярних комплексів гідрофобної природи в результаті електростатичної взаємодії протилежно заряджених поверхнево-активних іонів.

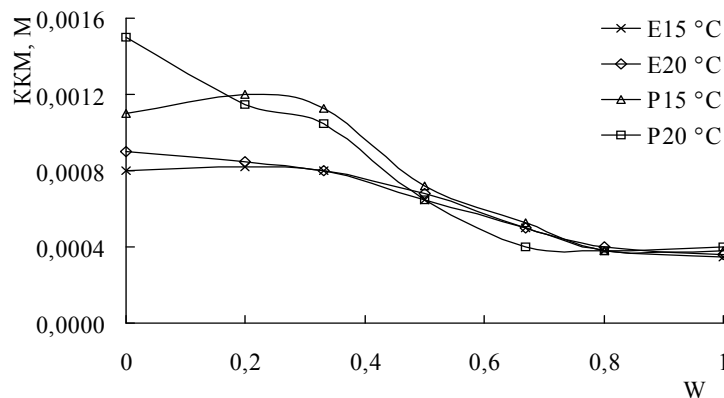


Рис. 1. Залежність ККМ від мольної частки W барвamide 2К у суміші з сульфонолом НП-3: E15°C і E20°C – експериментально визначені ККМ, P15°C і P20°C – розрахункові ККМ

Для оцінки і аналізу процесу міжмолекулярної взаємодії в розчинах ПАР застосовували теорію регулярних розчинів і модель псевдофазового розділення [1, 2, 9– 11], згідно з якою визначали мольний склад міцел  $X_1$  (мольну частку 1 компоненту – барвamide 2К в суміші з сульфонолом НП-3) за формулою (1) і параметр взаємодії в змішаних міцелах  $\beta$  за формулою (2), де  $C_{\text{ККМ}}$  – експериментально визначене значення концентрації ККМ,  $C^*_{\text{ККМ}}$  – розрахункове значення ККМ. Параметр взаємодії  $\beta$  визначають експериментальним шляхом зі значення ККМ і використовували для інтерпретації інших властивостей системи.

Якщо,  $C_1$  і  $C_2$  – ККМ різних ПАР, а  $C^*$  – ККМ змішаної системи, наступний вираз дає змогу оцінити склад змішаних міцел і параметр взаємодії в них  $\beta$ :

$$\frac{X_1^2 \ln \left( \frac{C^* \alpha}{C_1 X_1} \right)}{(1-X_1)^2 \ln \left[ \frac{C^* (1-\alpha)}{C_2 (1-X_1)} \right]} = 1 \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\ln \left( \frac{C^* \alpha}{C_1 X_1} \right)}{(1-X_1)^2} \quad (2)$$

де  $X_1$  – мольна доля ПАР 1 в змішаній міцелі;  
 $\alpha$  – мольна доля ПАР 1 в загальному розчині.

В даному випадку параметр  $\beta$  являється мірою відхилення суміші від ідеальності.

Для визначення ККМ за формулами (1), (2) застосовували численний метод розрахунків за допомогою програми Maple 14.

## Розрахунок параметрів взаємодії і складу змішаних міцел барвамід 2К – сульфенол НП-3

$\alpha$	0,200	0,333	0,500	0,667	0,800
15 °C					
$C_{KKM}, M$	0,00082	0,0008	0,00065	0,0005	0,00038
$X_1$	0,231	0,600	0,916	0,949	0,873
$\beta$	1,198	1,431	1,882	1,561	-0,373
$C'_{KKM}, M$	0,000636	0,000562	0,000487	0,000431	0,000394
20 °C					
$C_{KKM}, M$	0,00085	0,0008	0,00068	0,0005	0,0004
$X_1$	0,306	0,619	0,937	0,921	0,892
$\beta$	0,903	1,167	2,037	0,998	-0,251
$C'_{KKM}, M$	0,000692	0,000602	0,000514	0,00045	0,000409
25 °C					
$C_{KKM}, M$	0,0012	0,00113	0,00072	0,00053	0,000383
$X_1$	0,117	0,980	0,941	0,926	0,834
$\beta$	1,877	3,678	1,935	0,898	-1,245
$C'_{KKM}, M$	0,000798	0,000677	0,000565	0,000486	0,000437
30 °C					
$C_{KKM}, M$	0,00115	0,00105	0,00065	0,0004	0,00038
$X_1$	0,475	0,830	0,807	0,749	0,814
$\beta$	0,691	1,474	0,179	-1,849	-1,967
$C'_{KKM}, M$	0,000968	0,000786	0,000632	0,000529	0,000469

Розрахунок складу міцел і параметрів взаємодії показав, що міцели барвамід 2 К – сульфенол НП-3 збагачені більш сильною ПАР – барвамідом 2К вже при мольній частці КПАР  $W=33,3\%$  і більше. Негативне значення параметра взаємодії при мольній частці барвамиду 2К більше 66,7% вказує на існування надлишкового притягування між компонентами суміші в міцелі. При цьому спостерігається синергетичний ефект при міцелоутворенні, на який може впливати стеричний фактор, пов'язаний з вигідністю упакування молекул ПАР в змішаних міцелах. Таким чином, на синергізм у сумішах ПАР впливає невелика різниця між ККМ індивідуальних ПАР, а також можливість утворення міцел оптимального складу. При збільшенні мольного вмісту барвамиду в змішаних міцелах більше 33,3% склад міцел змінюється незначно. Для наочності на рисунку 2 представлено графіки залежності експериментальних ( $KKM_E$ ) та розрахованих ( $KKM_P$ ) значень ККМ при різних температурах.

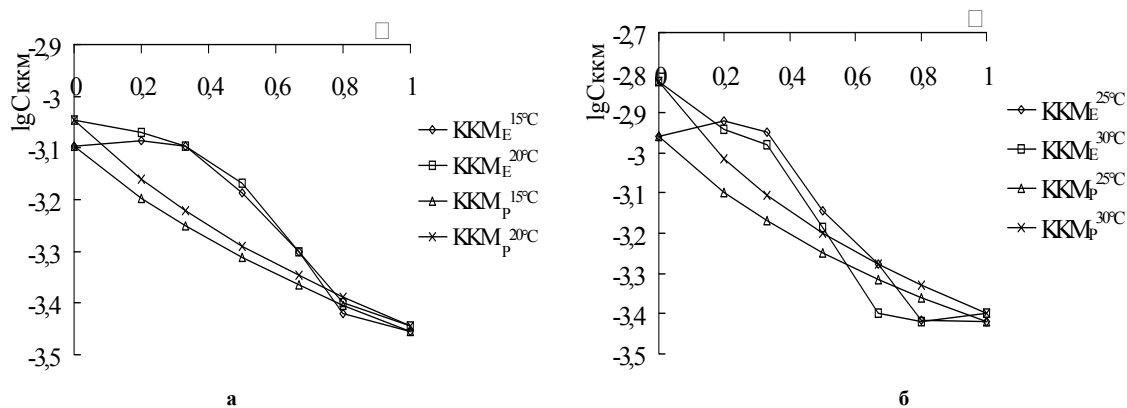


Рис. 2. Залежність експериментальних ( $KKM_E$ ) і розрахованих ( $KKM_P$ ) значень ККМ від складу розчину для суміші Барвамід 2К – Сульфенол НП-3: а – при температурах 15°C та 20°C; б – при температурах 25°C та 30°C

Якщо порівняти ККМ суміші досліджених ПАР з ККМ ідеальної змішаної міцели, які можна розрахувати за формулою (3), то можна зробити висновок, що експериментально визначені ККМ сумішей ПАР більші за розраховані значення ККМ, тобто спостерігається позитивне відхилення від ідеальної поведінки. Але у сумішах з мольним вмістом барвамиду 2К більше 80% виявляється мінімум на залежності ККМ від складу суміші, що підтверджує прояв синергетичного ефекту при міцелоутворенні.

$$\frac{1}{KKM} = \frac{x_1}{KKM_1} + \frac{x_2}{KKM_2}, \quad (3)$$

$$\gamma_2 = \exp[\beta X_2^2], \quad (4)$$

Уявлення Рубіна про міцелоутворення в розчинах сумішей ПАР були розповсюджені на адсорбцію ПАР зі змішаних розчинів на межі розділу фаз розчин – повітря [1, 2, 9–11]. Було одержано рівняння (5) та

(6), аналогічні рівнянням (4) і (1) для визначення складу змішаних адсорбційних шарів і параметра взаємодії у змішаних шарах  $\beta^\sigma$ :

$$\frac{(X_1\sigma)^2 \ln(\alpha C_{12} / X_1^\sigma C_1)}{(1-X_1\sigma)^2 \ln[(1-\alpha)C_{12} / (1-X_1^\sigma)C_2]} = 1, \quad (5)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha C_{12} / X_1^\sigma C_1)}{(1-X_1\sigma)^2}. \quad (6)$$

Для проведення розрахунків на ізотермах поверхневого натягу проводили переріз при  $\sigma = \text{const}$  і по точках перетину цієї прямої з ізотермами поверхневого натягу визначали концентрації розчинів індивідуальних ПАР ( $C_1$  і  $C_2$ ) і сумішей ( $C_{12}$ ), при яких досягається обране значення поверхневого натягу. Одержані значення підставляли в рівняння (5) та (6), після чого визначали мольну частку барвamide 2К в змішаних адсорбційних шарах  $X_1^\sigma$  і параметр взаємодії в шарах  $\beta^\sigma$ . Було обрано три перерізи: 55 мН/м, 50 мН/м і 45 мН/м. Результати розрахунків наведено в таблиці 2.

Згідно з даними, наведеними в таблиці 2, показали, що адсорбційний шар барвamide 2К – сульфенол НП-3 сильно збагачений катіонною ПАР, оскільки барвamide 2К є більш поверхнево-активною речовиною, ніж сульфенол НП-3. Параметри взаємодії при температурах 15°C і 20°C позитивні і змінюють свій знак на негативний при зростанні температури до 25°C і збільшенні мольної частки барвamide 2К у суміші до 80 % і вище, а при температурі 30°C параметри взаємодії негативні, що свідчить про слабо виражений синергетичний ефект в суміші ПАР. Зі збільшенням вмісту барвamide 2К в розчині суміші ПАР інтенсивність міжмолекулярної взаємодії посилюється, ознакою чого є більше абсолютне значення  $\beta^\sigma$ .

Таблиця 2

**Розрахунок параметрів взаємодії і складу адсорбційних шарів барвamide 2К – сульфенол НП-3 на міжфазній поверхні розчин / повітря**

$\sigma$ , мН/м		$\alpha$		
		0,2	0,5	0,8
15 °C				
55	$\beta^\sigma$	0,0016	0,000493	0,000438
	$X_1^\sigma$	0,616	0,866	0,963
50	$\beta^\sigma$	0,003768	0,000471	0,000593
	$X_1^\sigma$	0,738	0,916	0,978
45	$\beta^\sigma$	-	-	-
	$X_1^\sigma$	-	-	-
20 °C				
55	$\beta^\sigma$	0,005876	0,000937	0,000974
	$X_1^\sigma$	0,940	0,983	0,996
50	$\beta^\sigma$	0,001112	0,000368	0,000238
	$X_1^\sigma$	0,748	0,922	0,979
45	$\beta^\sigma$	-	-	-
	$X_1^\sigma$	-	-	-
25 °C				
55	$\beta^\sigma$	0,019715	0,000042	0,000071
	$X_1^\sigma$	0,407	0,686	0,898
50	$\beta^\sigma$	0,005178	0,000041	-0,000098
	$X_1^\sigma$	0,516	0,802	0,941
45	$\beta^\sigma$	0,024270	0,000135	-0,000365
	$X_1^\sigma$	0,488	0,754	0,922
30 °C				
55	$\beta^\sigma$	-0,00119	-0,000434	-0,000515
	$X_1^\sigma$	0,356	0,694	0,900
50	$\beta^\sigma$	-0,000531	-0,000324	-0,000589
	$X_1^\sigma$	0,395	0,723	0,911
45	$\beta^\sigma$	-0,000080	-0,000287	-0,00074
	$X_1^\sigma$	0,426	0,745	0,919

### Висновки

Отже, проведені дослідження і розрахунки за моделлю псевдофазового розділення довели синергетичний ефект суміші ПАР при мольній частці барвamide 80 % і вище, що виражається в зниженні ККМ і поверхневого натягу розчину порівняно з відповідними значеннями індивідуальних ПАР. Поведінка суміші ПАР визначається поведінкою більш сильної ПАР, яка витісняє менш поверхнево-активний

## Література

1. Соболева О. А. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) / О. А. Соболева, М. В. Кривобокова // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 5. – С. 344–349.
2. Закордонський В. Міжмолекулярна взаємодія в бінарних розчинах поверхнево-активних речовин / В. Закордонський, А. Сачко // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2011. – В. 52. – С. 293–301.
3. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; [пер. с англ. / под ред. Л. П. Зайченко]. – СПб : Профессия, 2004. – 240 с.
4. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / [К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман]; пер. с англ. / под ред. Б. Д. Сумма. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
5. Kye-Hong Kang. Mixed Micellization of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride / Kye-Hong Kang, Hong-Un Kim, Noh-Hee Jeong // Bull. Korean Chem. Soc. – 2001. – Vol. 22, № 9. – P. 1009–1014.
6. Pisarcik M. Critical Micelle Concentration, Ionisation Degree and Micellisation Energy of Cationic Dimeric (Gemini) Surfactants in Aqueous Solution and in Mixed Micelles with Anionic Surfactant / M. Pisarik, F. Devinsky, I. Lacko // Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianaе. – 2003. – Т. L. – P. 119–131.
7. Fuangswasdi A. Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants with Single and Twin Head Groups: Adsorption and Precipitation Studies / A. Fuangswasdi, A. Charoensaeng, D. A. Sabatini et al // Journal of Surfactants and Detergents. – 2006. – Vol. 9, QTR. 1. – P. 21–28.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / [под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского]. – М. : Химия, 1986. – 216 с.
9. Mixed Surfactant Systems / Ed. P. M. Holland and D. N. Rubingh // ACS Symposium Series. – American Chemical Society: Washington : DC. – 1992. – Vol. 501. – 491 P.
10. Rosen M. J. Surface Concentrations and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants / M. J. Rosen, X. Y. Hua // J. Colloid Interface Sei. – 1982. – Vol. 86. – P. 164–172.
11. Rosen M. J. Molecular Interaction and Synergism in Binary Mixtures of Surfactants / M. J. Rosen // Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series, ed. J. F. Scamehorn. – American Chemical Society : Washington : DC. – 1986. – Vol. 311. – P. 144–162.

## References

1. Soboleva O. A., and Krivobokova M. V., “Mixed Micelles and Adsorption Layers of Nonionic Surfactants with Cationic (Monomeric and Dimeric)”, The Herald of Moscow University, Issue 2, Chemistry, Vol. 45, № 5, 2004 pp. 344–349. [in Russian].
2. Zakordonskii V., and Sachko A., “Intermolecular Interaction in Binary Solutions of Surfactants”, The Herald of Lviv University, Chemistry, Issue 52, 2011 pp. 293–301. [in Ukrainian].
3. Lange K. R. Surface-Active Substances: Synthesis, Properties, Application, transl. from English by ed. L. P. Zaychenko, SPb, Profession, 2004. [in Russian].
4. Holmberg K., Jonsson Bo, and Kromberg B., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, transl. from English by ed. B. D. Summ, Moscow, BINOM, Laboratory of Knowledge, 2007. [in Russian].
5. Kye-Hong Kang, Hong-Un Kim, and Noh-Hee Jeong, “Mixed Micellization of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride”, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 22, № 9, 2001 pp. 1009–1014.
6. Pisarcik M., Devinsky F., and Lacko I., “Critical Micelle Concentration, Ionisation Degree and Micellisation Energy of Cationic Dimeric (Gemini) Surfactants in Aqueous Solution and in Mixed Micelles with Anionic Surfactant”, Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianaе, T. L, 2003 pp. 119–131.
7. Fuangswasdi A., Charoensaeng A, Sabatini D. A. et al., “Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants with Single and Twin Head Groups: Adsorption and Precipitation Studies”, Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 9, QTR. 1, 2006 pp. 21–28.
8. Laboratory Works and Tasks on Colloidal Chemistry, ed. U. G. Frolov, A. S. Grodskii, Moscow, Chemistry, 1986. [in Russian].
9. Mixed Surfactant Systems, ed. P. M. Holland and D. N. Rubingh, ACS Symposium Series 501, American Chemical Society: Washington: DC, 1992.
10. Rosen M. J. and Hua X. Y., “Surface Concentrations and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants”, J. Colloid Interface Sei., Vol. 86., 1982 pp. 164–172.
11. Rosen M. J., “Molecular Interaction and Synergism in Binary Mixtures of Surfactants”, in Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series 311, ed. J. F. Scamehorn, American Chemical Society: Washington: DC, 1986.

Надіслана/Written: 01.03.2013 р. Надійшла/Received: 6.04.2013 р.  
Рецензент: д.т.н., проф. зав. кафедрою хімічної технології,  
Хмельницький національний університет, І. А. Мандзюк