

PACS numbers: 61.30.St, 81.16.Dn, 82.30.Rs, 82.33.Nq, 82.60.-s, 82.70.Uv, 83.80.Qr

Термодинамика мицеллообразования анионных ПАВ с двухзарядным анионом

Е. Н. Колесникова, Н. А. Глухарева

*Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85,
308015 Белгород, Россия*

Для гомологического ряда моноалкилсульфосукцинатов натрия от C_{10} до C_{14} по данным кондуктометрии определены критические концентрации мицеллообразования и точки Крафта; с использованием метода Эванса рассчитаны значения степени связывания противоионов мицеллами и энергии Гиббса мицеллообразования. Значения степени связывания противоионов и энергии Гиббса по абсолютной величине выше, чем для ПАВ с однозарядными анионами с той же длиной углеводородного радикала.

Для гомологічного ряду моноалкілсульфосукцінатів натрію від C_{10} до C_{14} за даними кондуктометрії визначено критичні концентрації міцеллоутворення і точки Крафта; з використанням методу Еванса розраховано значення ступеня зв'язування протийонів міцеллами і енергії Гіббса міцеллоутворення. Значення ступеня зв'язування протийонів і енергії Гіббса за абсолютною величиною вище, ніж для ПАВ з однозарядними аніонами з тією ж довжиною вуглеводневого радикалу.

Critical micelle-formation concentrations and Kraft points of sodium monoalkyl sulfosuccinates homologues from C_{10} to C_{14} are determined by conductometry. Degrees of counter-ion binding by micelles are calculated by the Evans' method, and then values of the Gibbs free energy of micelle formation are found. Magnitudes of counter-ion-binding degrees and values of the Gibbs free energy are higher than those are for surfactants with singly charged anions of the same hydrocarbon-radical length.

Ключевые слова: вещества поверхностно-активные, моноалкилсульфосукцинаты, мицеллообразование, энергия Гиббса.

(Получено 27 августа 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Опубликованы многочисленные экспериментальные данные, касающиеся термодинамики мицеллообразования ионогенных ПАВ, являющихся 1–1 электролитами, например, анионных ПАВ типа алкилсульфатов, катионных ПАВ типа алкилтриметиламмонийгалогенидов [1], алкилдиметилбензиламмоний хлоридов [2]. Данных, касающихся соединений с многозарядными поверхностно-активными ионами, крайне мало; см. например [3, 4].

Целью настоящей работы является экспериментальное определение термодинамических функций мицеллообразования анионных поверхностно-активных веществ, а именно моноалкилсульфосукцинатов натрия общей формулы $ROOCCH_2CH(SO_3Na)COONa$, где R — алкил от C_{10} до C_{14} .

Динатриевые соли моноэфиров сульфоянтарной кислоты (сульфосукцинаты) синтезировали из индивидуальных высших спиртов

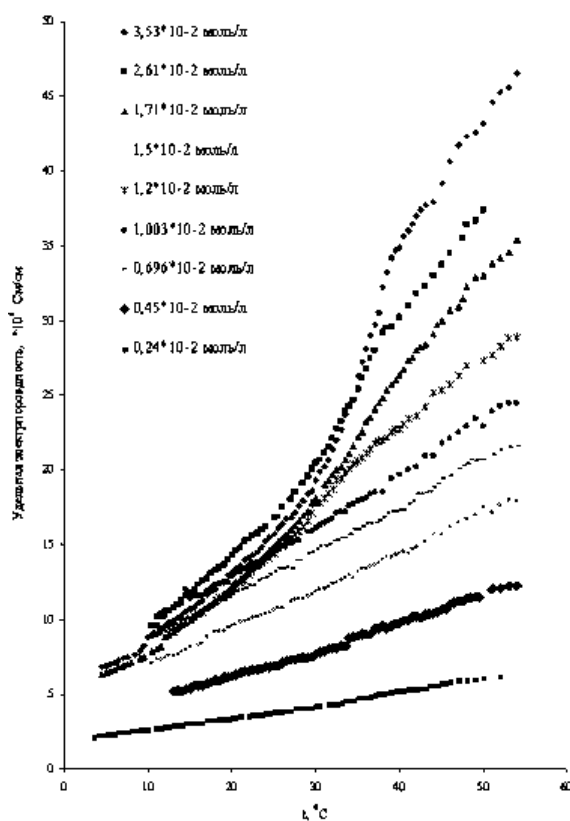


Рис. 1. Политермы электропроводности водных растворов тридецилсульфосукцината натрия при различном содержании ПАВ.

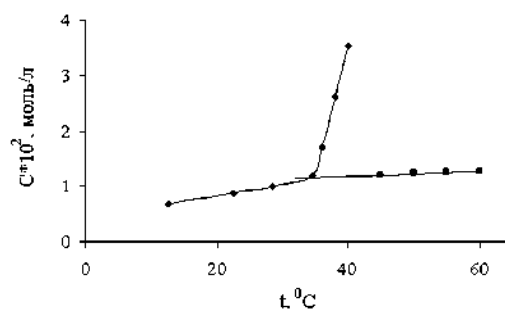


Рис. 2. Фазовая диаграмма водного раствора тридецилсульфосукцината натрия вблизи точки Крафта.

известным методом, включающим этерификацию спирта малеиновым ангидридом и последующее сульфирование раствором сульфита натрия. Анионные ПАВ выделяли из реакционной смеси обработкой ацетоном, дважды перекристаллизовывали из воды при температуре ниже точки Крафта, а затем экстрагировали несulfированные соединения ацетоном. Содержание АПАВ в полученных образцах составляло $> 99,8\%$. На изотермах поверхностного натяжения растворов полученных АПАВ обнаружен лишь незначительный минимум.

В работе использовали кондуктометрический политермический поликонцентрационный метод [5], который позволяет одновременно определить температурный и концентрационный параметры точки Крафта и построить фазовую диаграмму раствора ПАВ вблизи нее. Для каждого из сульфосукцинатов готовили серию растворов с концентрацией заведомо выше и ниже предполагаемого значения ККМ, охлаждали до 5°C , выпадал осадок ПАВ. С помощью кондуктометра «Анион 4100» при медленном нагревании измеряли удельную электропроводность растворов, находящихся в равновесии с гидратированным твердым ПАВ. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены политермы для сульфосукцината C_{13} и фазовая диаграмма для водного раствора этого ПАВ вблизи точки Крафта, полученная при обработке политерм. Значения температур полного растворения ПАВ (ТПР) при известном содержании ПАВ дают зависимость растворимости от температуры. Проводя секущие через линейные участки политерм выше ТПР, находим значения электропроводности в зависимости от концентрации при разных температурах, строим изотермы (рис. 3) и определяем ККМ, а также наклон участков изотерм выше и ниже ККМ. Значения ККМ приведены в табл. Точки Крафта четных гомологов моноалкилсульфосукцинатов натрия лежат выше, чем для соседних нечетных (рис. 4), что согласуется с литературными данными [6, 7]. Так как точки Крафта для сульфосукцинатов достаточно высоки, находили энер-

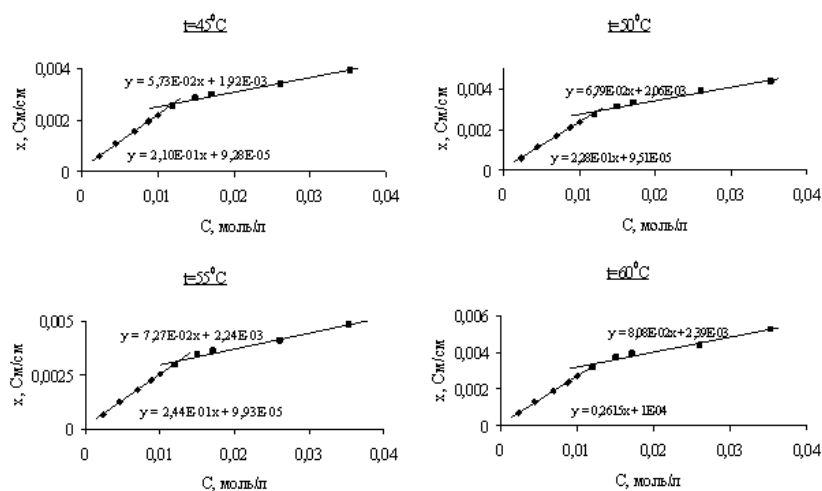


Рис. 3. Изотермы электропроводности водных растворов тридецилсульфосукцината натрия.

гию Гиббса мицеллообразования при температурах выше 45°C.

Известно, что общее выражение для стандартной энергии Гиббса мицеллообразования

$$\Delta G_S^M = -\frac{RT}{n} \ln K_a. \quad (1)$$

В рамках квазихимического подхода [8], основанного на применении закона действующих масс, агрегация молекул либо ионов ПАВ, являющегося 1–2 электролитом, т.е. имеющего, например, двухзарядный поверхностно-активный анион, мицеллообразование описывается уравнением $nM^{2-} + mNa^+ \leftrightarrow M_n^{-(2n-m)}$. Соответственно выражение для константы равновесия K_a :

$$K_a = \frac{[M_n^{-(2n-m)}]}{[M^{2-}]^n [Na^+]^m} \frac{f_m}{f_-^n f_+^m}. \quad (2)$$

Принимая коэффициенты активности катионов и анионов при концентрациях возле ККМ близкими к единице и учитывая, что для ПАВ с двухзарядным анионом $[Na^+] = 2[M^{2-}] = 2ККМ$, подставляем выражение для константы равновесия в общее выражение для ΔG и получаем следующую частную формулу

$$\Delta G_S^M = \left(1 + \frac{m}{n}\right) RT \ln ККМ + \frac{m}{n} RT \ln 2 \quad (3)$$

или

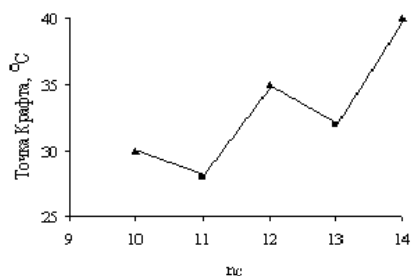


Рис. 4. Точки Крафта в гомологическом ряду моноалкилсульфосукцината натрия.

$$\Delta G_s^M = \left(1 + \frac{m}{n}\right) RT \ln x_m + \frac{m}{n} RT \ln 2. \quad (4)$$

Это выражение отличается от известного для 1–1 электролита на второе слагаемое. При этом число связанных противоионов m может быть и больше n , и в качестве степени связывания противоионов мицеллами АПАВ с двухзарядным анионом рассматривается значение $\beta = m/2n$. Формулы (3), (4) являются частным случаем выражения, полученного в [3].

Степень связывания противоионов мицеллами ПАВ, как известно, определяют различными методами: по изотермам поверхностного натяжения, по осмотическому коэффициенту, по электропроводности и т.д. Приводимые в литературе значения степени связывания противоионов, полученные различными методами, часто различаются между собой, что усложняет учет вклада противоионов в процесс мицеллообразования ионогенного ПАВ [8–11]. Во многих работах степень диссоциации мицелл по данным кондуктометрии рассчитывается как отношение наклонов изотерм удельной электропроводности выше и ниже ККМ — так называемый метод Фрама (см. например [2]). Однако в этом случае часто получают заниженные значения β .

В работе [5] указывается, что из всех способов расчета степеней ионизации мицелл, а значит и степени связывания противоионов, с использованием кондуктометрических данных наиболее достоверным являются данные кондуктометрии. Данные кондуктометрии позволяют оценить степень связывания противоионов. Во многих работах степень диссоциации мицелл находят как отношение наклонов изотерм удельной электропроводности выше и ниже ККМ — так называемый метод Фрама (см. например [2, 4, 9]). Однако в этом случае получают заниженные значения β . В работе [10] указывается, что из всех способов расчета степеней ионизации мицелл, а значит и степени связывания противоионов, с использованием кондуктометрических данных наиболее достоверным следует считать метод Эванса. В предположении, что

ТАБЛИЦА. ККМ моноалкилсульфосукцинатов натрия $t = 50^\circ\text{C}$ и значения степени связывания противоионов мицеллами.

| | ККМ, моль/л | β |
|----------|----------------------|---------|
| C_{10} | $5,60 \cdot 10^{-2}$ | 0,76 |
| C_{11} | $3,48 \cdot 10^{-2}$ | 0,78 |
| C_{12} | $1,87 \cdot 10^{-2}$ | 0,80 |
| C_{13} | $1,23 \cdot 10^{-2}$ | 0,86 |
| C_{14} | $7,07 \cdot 10^{-3}$ | 0,88 |

образуются мицеллы сферической формы для ПАВ, включающего однозарядные катион и анион, получено уравнение (5):

$$1000S_2 = \left[\frac{(n-m)^2}{n^{4/3}} \right] (1000S_1 - \lambda(\text{Na}^+)) + \left[\frac{(n-m)}{n} \right] \lambda(\text{Na}^+), \quad (5)$$

где n — число агрегации, m — число связанных противоионов, $\lambda(\text{Na}^+)$ — эквивалентная электропроводность иона натрия, $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; S_1 — тангенс угла наклона изотермы удельной электропроводности при концентрациях ниже ККМ; S_2 — тангенс угла наклона изотермы выше ККМ.

Следуя выводу [10], для АПАВ, включающего двухзарядный анион и два противоиона натрия, уравнение (5) нами преобразовано к виду:

$$1000S_2 = \left[\frac{(2n-m)^2}{n^{4/3}} \right] (500S_1 - \lambda(\text{Na}^+)) + \left[\frac{(2n-m)}{n} \right] \lambda(\text{Na}^+). \quad (6)$$

Для расчета числа агрегации мицеллами моноалкилсульфосукцинатов использовали приближенную формулу [8]:

$$n = \frac{4\pi(1,5 + 1,265n_c)^3}{3(27,4 + 26,9n_c)}, \quad (7)$$

где n_c — число атомов углерода алкильной цепи, входящих в углеводородное ядро мицеллы. При расчете предполагали, что мицеллы имеют сферическую форму и в углеводородное ядро включен алкильный радикал R до сложноэфирной группы. Зависимость числа агрегации от температуры не учитывали. Для λ_{Na^+} использовали справочные значения эквивалентной электропроводности при соответствующих температурах.

В таблице приведены значения степени связывания противоионов мицеллами моноалкилсульфосукцинатов натрия. Как и следо-

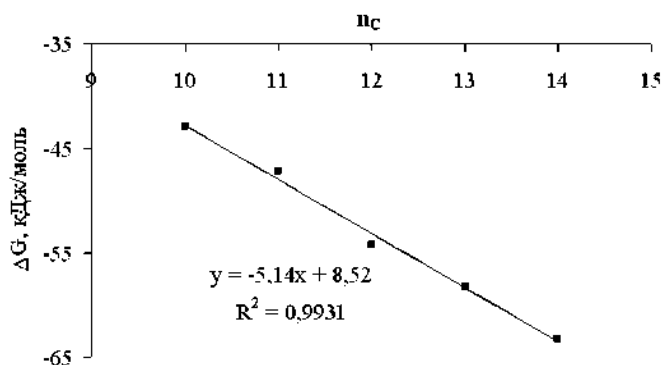


Рис. 5. Энергия Гиббса мицеллообразования моноалкилсульфосукцинатов натрия.

вало ожидать, рассчитанные значения β выше, чем для ПАВ с однозарядными поверхностно-активными ионами. Для сравнения для додецилсульфата натрия степень связывания противоиона, определенная по потенциометрическим данным составляет 0,76 [11], а по данным кондуктометрии, с использованием метода Эванса, в интервале температур 20–60°C — от 0,78 до 0,73, несколько уменьшаясь с ростом температуры [10].

В гомологическом ряду моноалкилсульфосукцинатов натрия от C_{10} до C_{14} энергия Гиббса мицеллообразования при 50°C изменяется от –43 до –63 кДж/моль, линейно увеличиваясь по абсолютной величине с ростом длины углеводородного радикала (рис. 5). Для ПАВ, включающих двухзарядный поверхностно-активный анион, получены более низкие значения ΔG^m по сравнению с ионогенными ПАВ 1–1-электролитами. Например, для додецилсульфата натрия энергия Гиббса мицеллообразования, рассчитанная по данным [11], составляет –39,3 кДж/моль. В ряду четных алкилтриметиламмонийбромидов от C_{10} до C_{16} ΔG^m изменяется от –38,4 до –48,4 кДж/моль [1]. Вклад метиленовой группы в гомологическом ряду сульфосукцинатов составляет –5,1 кДж/моль, тогда как для алкилтриметиламмонийбромидов –2,9 кДж/моль. Более низкие значения энергии Гиббса мицеллообразования для моноалкилсульфосукцинатов натрия, очевидно, обусловлены более существенным вкладом электростатических взаимодействий в мицеллообразование.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications* (Eds. V. B. Fainerman, D. Mobius, and R. Miller). *Stud. Interface Sci.* (Amsterdam: Elsevier: 2001), vol. 13.

2. J. R. Rodriguez, A. Gonzalez-Perez, J. L. Del Castillo, and J. Czapkiewicz, *J. Colloid Interface Sci.*, **250**: 438 (2002).
3. R. Zana, *Langmuir*, **12**: 1208 (1996).
4. S. Brattacharya and J. Haldar, *Langmuir*, **20**: 7940 (2004).
5. И. И. Гермашева, В. В. Бочаров, В. Н. Вережников и др., *Бюлл. изобр.*, № 6: 36 (1983).
6. K. Ogino and Y. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**: 2683 (1976).
7. И. И. Гермашева, *Успехи коллоидной химии* (Ред. А. И. Русанов) (Санкт-Петербург: Химия: 1992).
8. А. И. Русанов, *Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ* (Санкт-Петербург: Химия: 1992).
9. S. Brattacharya and J. Haldar, *Langmuir*, **21**: P5747 (2005).
10. Э. Н. Маркина, Л. П. Паничева, Н. М. Задымова, *Коллоидн. журн.*, **58**: 795 (1996).
11. Е. С. Подчасская, О. Г. Усьяров, *Коллоидн. журн.*, **67**: 213 (2005).