

## КІЛЬКІСНА ТА ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА ВЗАЄМОДІЇ ЙОДИДУ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ І ТВІНУ-20 В ЗМІШАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ І АДСОРБЦІЙНИХ ШАРАХ

© Волювач О.В., 2013

Проаналізовано в межах теорії регулярних розчинів міжчастинкову взаємодію йодиду гексадецилпіридинію і Твіну-20 в об'ємі змішаних водних розчинів і на межі розділу фаз розчин – повітря. Визначено склад і встановлено за розрахунковими величинами параметрів міжчастинкової взаємодії поверхнево-активних речовин і стандартних вільних енергій Гіббса їх міцелюутворення й адсорбції механізм утворення змішаних міцел і адсорбційних шарів.

Ключові слова: йодид гексадецилпіридинію – Твін-20, міцелюутворення, адсорбція, кількісна і термодинамічна оцінка

This article is devoted to the analysis within the framework of the theory of regular solutions interpartial interaction of hexadecylpyridinium iodide and Tween-20 in amolitude of the mixed aqueous solutions and at the interface phase solution – air. The structure is determined and values of the parameters of intermolecular interaction of surfactants and standard free energy Gibbs of mixed micellization and adsorption layers are established.

Key words: hexadecylpyridinium iodide – Tween-20, micellization, adsorption, quantitative and thermodynamic estimation

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Актуальність проведення наукового дослідження, спрямованого на надання кількісної та термодинамічної оцінки взаємодії поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи у об'ємі змішаних водних розчинів і на межі розділу фаз розчин – повітря не викликає сумніву та продиктована необхідністю поглиблення теоретичних знань у галузі нанохімії з одержання супрамолекулярних структур ПАР – ПАР з контрольованими міцелюутворюючими і адсорбційними властивостями. Науково обґрунтовані експериментальні і розрахункові дані є важливими і в прикладному аспекті, оскільки дають змогу розширити сферу застосування синергетичних сумішей ПАР за умови малих витрат ПАР. Насамперед одержані дані дозволять розширити асортимент сумішей ПАР, які можуть бути використані під час складання нових рецептур синтетичних мийних засобів і у тих технологічних процесах (водоочищення, полімеризація, обробка і фарбування тканин, знесолювання сульфатної целюлози тощо), де вагоме значення мають їх поліпшені колоїдно-хімічні властивості [1–4].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Відомо [3, 5–8], що бінарні суміші ПАР часто мають колоїдно-хімічні властивості (поверхневий натяг, критична концентрація міцелюутворення, електрична провідність, піноутворення, солюбілізація тощо), істотно відмінними від властивостей індивідуальних компонентів. Залежно від природи ПАР можна спостерігати декілька типів їх поведінки у суміші: ідеальна поведінка, антагонізм – послаблення дії суміші по відношенню до якої-небудь властивості системи порівняно з дією її індивідуальних компонентів або синергізм – зворотне явище. Так, наприклад, ідеальна поведінка в процесах змішаного міцелюутворення й адсорбції ПАР на межі розділу фаз розчин - повітря, зазвичай, спостерігається в бінарних сумішах нейногенних або йоногенних ПАР, що належать до одного гомологічного ряду [3, 5, 9]. Помітні відхилення від ідеальності, а саме: посилення дії суміші по відношенню до об'ємних і адсорбційних

властивостей, характерні для систем з сильною електростатичною взаємодією між поверхнево-активними йонами, тобто для сумішей катіонних і аніонних ПАР [5, 6]. У бінарних сумішах аніонних і нейоногенних ПАР за певних умов також можуть спостерігатися синергетичні ефекти [3, 5]. Найскладнішими і сьогодні менш вивченими все ж таки залишаються бінарні суміші катіонних і нейоногенних ПАР [3, 5, 10]. Невирішеними залишаються питання, пов'язані з кількісною і термодинамічною оцінкою їх взаємодії у водних розчинах і на межі розділу фаз розчин – повітря залежно від складу розчину, особливо за умови великої різниці у довжині вуглеводневого радикалу взаємодіючих компонентів і відсутності у змішаному розчині фонового електроліту.

**Мета роботи** – проведення в межах теорії регулярних розчинів кількісної та термодинамічної оцінки міжчастинкової взаємодії катіонної (йодид гексадецилпіридинію) та нейоногенної (Твін-20) ПАР у об'ємі змішаних водних розчинів і на межі розділу фаз розчин – повітря для встановлення механізму та умов утворення самоорганізованих супрамолекулярних структур з покращеними міцелоутворюючими і адсорбційними властивостями.

**Методи досліджень і матеріали.** Вибір в якості катіонної ПАР йодиду гексадецилпіридинію (ЙГДП,  $R = C_{16}H_{33}$ ) обумовлений, як і усіх водорозчинних солей гексадецилпіридинію, його дезінфікуючою дією та можливістю використання за певних умов у різних технологічних процесах [1-2, 6]. Однак, колоїдно-хімічні властивості ЙГДП на відміну від хлориду та бромиду гексадецилпіридинію є менш вивченими. Вибір в якості нейоногенної ПАР Твіну-20 (оксиетильний монолаурат сорбітану,  $R = C_{12}H_{25}$ ) із середнім числом оксиетильних груп 20 обумовлений його доступністю, нетоксичністю (широко використовується у фармацевтичній та харчовій промисловості [11, 12]).

Розчини сумішей ЙГДП з Твіном-20 різного складу з концентрацією  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М були одержані змішуванням індивідуальних розчинів ПАР, приготовлених із препаратів фірми “Acros Organic” марки “ч.д.а.” без додаткової очистки на дистильованій воді, і подальшим їх розбавленням до концентрації  $5,0 \cdot 10^{-7}$  М. Для проведення кількісної та термодинамічної оцінки взаємодії ПАР самодовільно обрані суміші ЙГДП і Твіну-20 з мольним співвідношенням компонентів 0,90 (ЙГДП) : 0,10 (Твін-20); 0,50 (ЙГДП) : 0,50 (Твін-20) і 0,10 (ЙГДП) : 0,90 (Твін-20). В усіх подальших розрахунках за змінну мольну частку ( $\alpha$ ) ПАР у змішаному розчині було прийнято ПАР з більшою молекулярною масою, а саме: Твіну-20 ( $M_{\text{Твін-20}} = 1233,5$  г/моль,  $M_{\text{ЙГДП}} = 431$  г/моль). Так, наприклад, для одержання  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М змішаного розчину ЙГДП і Твіну-20 з мольною часткою у ньому  $\alpha$  (Твіну-20) = 0,90 були змішувані при температурі  $t = 20$  °С 50 мл  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М розчину ЙГДП, приготовленого шляхом розчинення відповідної наважки реагенту у вигляді порошку у воді при температурі  $t = 70$  °С, з 450 мл  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М розчину Твіну-20, приготовленого шляхом розчинення відповідної наважки реагенту у вигляді маслянистої рідини у воді кімнатної температури.

Попередні кінетичні дослідження показали, що рівноважні значення поверхневого натягу ( $0,005 - 5,0 \cdot 10^{-4}$  М водних розчинів бінарних сумішей ЙГДП і Твіну-20 різного складу, визначені за методом Вільгельмі з точністю  $\pm 0,5$  мДж/м<sup>2</sup> при температурі  $T = 293$  К, встановлюються протягом 2,5 год.

**Результати досліджень і їх обговорення.** Одержані ізотерми поверхневого натягу розчинів індивідуальних ЙГДП, Твіну-20 і їх бінарних сумішей, що наведені на рис. 1, є типовими для розчинів міцелоутворюючих ПАР, тобто зі зростанням концентрації ПАР поверхневий натяг знижується, а при досягненні критичної концентрації міцелоутворення ( $KKM$ ) практично залишається постійним або знижується значно повільніше. У міцелярній області ізотерми поверхневого натягу розчинів бінарних сумішей ПАР з мольною часткою  $\alpha$  (Твін-20)  $\geq 0,5$  розташовуються нижче від ізотерм поверхневого натягу розчинів індивідуальних ПАР.

Експериментальні значення  $KKM$  бінарних сумішей ( $KKM_{\text{сум}}^e$ ) ПАР, а також значення  $KKM$  індивідуальних компонентів, знайдені за ізломом ізотерм поверхневого натягу розчинів ПАР у напівлогарифмічних координатах  $\sigma = f(\ln C)$  (рис. 1), наведені у табл. 1. Особливістю досліджуваних бінарних сумішей ПАР різного складу є доволі мала різниця в значеннях  $KKM$  ЙГДП і Твіну-20:

$KKM_2$  (ЙГДП)/ $KKM_1$  (Твін-20) = 1,67. Одержані експериментальні значення  $KKM_{\text{сум}}^e$ , що були зіставлені з розрахунковими, за рівнянням Ланге (враховує ідеальне змішування компонентів) [9] значеннями  $KKM$  бінарних сумішей ПАР:

$$\frac{1}{KKM_{\text{сум}}^p} = \frac{a}{KKM_1} + \frac{(1-a)}{KKM_2}, \quad (1)$$

де  $KKM_1$ ,  $KKM_2$  і  $KKM_{\text{сум}}^p$  – критичні концентрації міцелоутворення індивідуальних Твіну-20, ЙГДП та їх бінарних сумішей відповідно;  $a$  – мольна частка Твіну-20 у змішаному водному розчині, свідчать про відхилення досліджуваних бінарних сумішей ПАР від ідеальної поведінки у процесі змішаного міцелоутворення (рис. 2). Особливо це проявляється для суміші ЙГДП і Твіну-20 з еквімолярним вмістом компонентів у розчині.

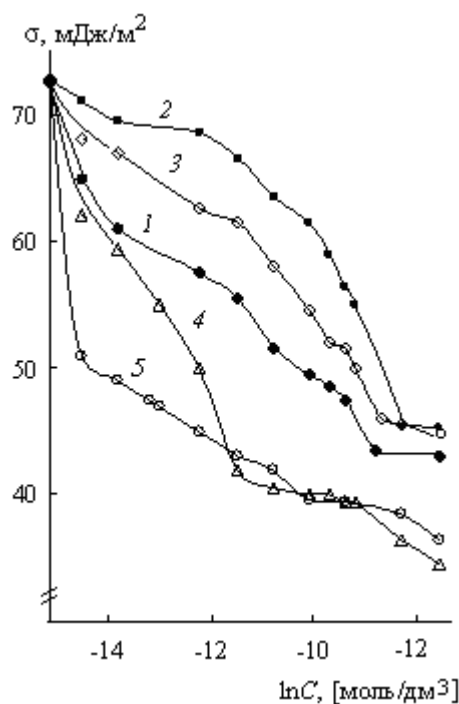


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних Твіну-20 (1), ЙГДП (2) та їх бінарних сумішей з різною мольною часткою ( $\alpha$ ) Твіну-20 у змішаних водних розчинах: 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 0,9

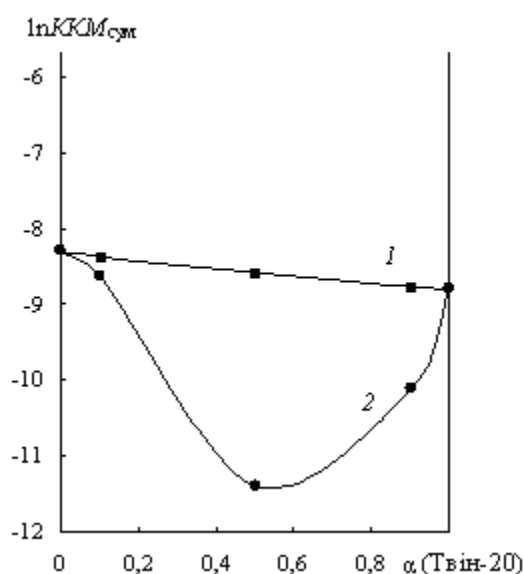


Рис. 2. Залежність  $KKM$  бінарних сумішей ЙГДП і Твіну-20 ( $KKM_{\text{сум}}$ ) від мольної частки ( $\alpha$ ) Твіну-20 у розчині: 1 – розрахункові; 2 – експериментальні значення  $KKM_{\text{сум}}$

Таблиця 1

Параметри міцелоутворення ЙГДП і Твіну-20 при фіксованій мольній частці ( $\alpha$ ) Твіну-20 у змішаному водному розчині

| $\alpha$ | $KKM^e_{\text{сум}}$ | $KKM_1$<br>(Твін-20), | $KKM_2$<br>(ЙГДП),   | $KKM^p_{\text{сум}}$ | $-\Delta G^0_{\text{міц}}$ ,<br>кДж/моль | $\chi^m$ | $-b^m$ |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------------|----------|--------|
|          | моль/дм <sup>3</sup> |                       |                      |                      |                                          |          |        |
| 0,0      |                      | $1,50 \cdot 10^{-4}$  | $2,50 \cdot 10^{-4}$ |                      | 40,41                                    |          |        |
| 0,1      | $1,70 \cdot 10^{-4}$ |                       |                      | $2,34 \cdot 10^{-4}$ | 42,28                                    | 0,29     | 1,86   |
| 0,5      | $1,12 \cdot 10^{-5}$ |                       |                      | $1,88 \cdot 10^{-4}$ | 55,54                                    | 0,52     | 11,40  |
| 0,9      | $4,11 \cdot 10^{-5}$ |                       |                      | $1,56 \cdot 10^{-4}$ | 49,20                                    | 0,65     | 7,92   |
| 1.0      |                      |                       |                      |                      | 21.44                                    |          |        |

Причиною негативного відхилення від ідеальної поведінки у процесі змішаного міцелоутворення, тобто синергізм по  $KKM$ , досліджуваних бінарних сумішей ПАР є утворення в об'ємі водних розчинів супрамолекулярних структур (змішаних міцел). Їх склад, розрахований в межах моделі псевдофазного розподілення за рівнянням Рубіна (теорія регулярних розчинів) [13]:

$$\frac{(x^m)^2 \ln(a KKM_{\text{сум}}^e / x^m KKM_1)}{(1-x^m)^2 \ln[(1-a) KKM_{\text{сум}}^e / (1-x^m) KKM_2]} = 1, \quad (2)$$

де  $x^m$  – мольна частка Твіну-20 у змішаній міцелі; залежить від мольного співвідношення компонентів у змішаному розчині.

Встановлено, що з зростанням мольної частки Твіну-20 від 0,10 до 0,90 у змішаному розчині з ЙГДП його мольна частка у змішаних міцелах ( $x^m$ ) поступово зростає від 0,29 до 0,65.

Взаємодію ПАР у змішаних міцелах кількісно було оцінено за величиною параметра міжчастинкової взаємодії ( $b^m$ ) [13]:

$$b^m = \frac{\ln(a KKM_{\text{сум}}^e / x^m KKM_1)}{(1-x^m)^2}. \quad (3)$$

Одержані негативні значення параметра  $b^m$  вказують на існуюче надлишкове притягання ЙГДП і Твіну-20 у змішаних міцелах (табл. 1). На реалізацію електростатичного механізму взаємодії катіонної та нейоногенної ПАР у процесі їх змішаного міцелоутворення вказують досить високі значення (за абсолютною величиною) параметра  $b^m$ :  $-(7,92 \div 11,40)$ . Механізм, близький до електростатичного, посилюється гідрофобними взаємодіями і утворенням водневих зв'язків. Максимальний синергетичний ефект у процесі змішаного міцелоутворення ПАР виявляється для суміші з  $\alpha(\text{Твін-20}) = 0,5$ .

Синергізм, що спостерігається при утворенні в розчинах досліджуваних сумішей ПАР змішаних міцел певного складу, можна пояснити зміною в щільності упакування молекул (йонів) ПАР у міцелах з викривленою поверхнею. Цим фактором частково пояснюються і відмінності у характері залежності енергетичних характеристик процесу міцелоутворення: параметра  $b^m$  і стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення ( $\Delta G_{\text{міц}}^0$ ) від складу змішаного розчину (табл. 1, рис. 3).

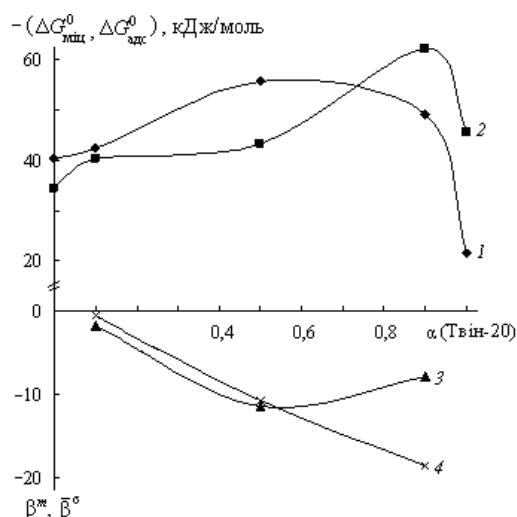


Рис. 3. Залежність величин стандартних вільних енергій Гіббса міцелоутворення (1 -  $\Delta G_{\text{міц}}^0$ ) і адсорбції (2 -  $\Delta G_{\text{адс}}^0$ ) бінарних сумішей ЙГДП і Твіну-20, параметрів міжчастинкової взаємодії ПАР у змішаних міцелах (3 -  $b^m$ ) і адсорбційних шарах на межі розділу фаз розчин – повітря (4 -  $\bar{b}^s$ ) від мольної частки ( $\alpha$ ) Твіну-20 у розчині

Стандартну вільну енергію Гіббса міцелоутворення ( $\Delta G_{\text{міц}}^0$ ) бінарних сумішей ЙГДП з Твіном-20 різного складу розраховано за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{міц}}^0 = 2RT \ln KKM_{\text{сум}}^e. \quad (4)$$

Розрахунок  $\Delta G_{\text{міц}}^0$  для індивідуального Твіну-20, що не підлягає дисоціації, проведено без урахування коефіцієнта 2 [14].

Таким чином доведено, що в широкому діапазоні мольних співвідношень ЙГДП і Твіну-20 у розчині процес їх змішаного міцелоутворення є термодинамічно вигіднішим, ніж у випадку процесу міцелоутворення індивідуальних ПАР (табл. 1, рис. 3.).

Експериментально встановлено (рис. 1, табл. 2), що в області достатньо розбавлених водних розчинів бінарні суміші ЙГДП і Твіну-20 виявляють синергізм по поверхневому натягу ( $\sigma$ ). Умовою синергізму по відношенню до зниження поверхневого натягу є умова, за якою загальна молярна концентрація суміші ПАР ( $C_{\text{сум}}^S$ ), необхідна для досягнення певного значення поверхневого натягу, є нижчою за молярні концентрації індивідуальних розчинів ПАР. Крім того, із даних табл. 2 також видно, що змішування ЙГДП і Твіну-20 приводить до негативного відхилення ( $C_{\text{сум}}^S(\text{експ}) < C_{\text{сум}}^S(\text{розр})$ ) від ідеальної поведінки компонентів у адсорбційних шарах, що для двокомпонентної системи описується рівнянням [9]:

$$\frac{1}{C_{\text{сум}}^S} = \frac{a}{C_1^S} + \frac{(1-a)}{C_2^S}, \quad (5)$$

де  $a$  – мольна частка Твіну-20 у змішаному розчині;  $C_1^S$  і  $C_2^S$  – молярні концентрації індивідуальних Твіну-20 і ЙГДП відповідно, необхідних для досягнення певного значення поверхневого натягу.

Наведене свідчить про утворення на межі розділу фаз розчин – повітря змішаних адсорбційних шарів. А ефективність дії бінарних сумішей ЙГДП і Твіну-20 відносно зниження поверхневого натягу визначається взаємодією компонентів у змішаних адсорбційних шарах.

Кількісну оцінку взаємодії ПАР у змішаних адсорбційних шарах було здійснено на основі псевдофазної моделі розподілення з використанням підходу Розена (теорія регулярних розчинів) за формулами [7]:

$$\frac{(x^s)^2 \ln(a C_{\text{сум}}^S / x^s C_1^S)}{(1-x^s)^2 \ln[(1-a) C_{\text{сум}}^S / (1-x^s) C_2^S]} = 1, \quad (6) \quad b^s = \frac{\ln(a C_{\text{сум}}^S / x^s C_1^S)}{(1-x^s)^2}, \quad (7)$$

де  $x^s$  – мольна частка Твіну-20 у змішаному адсорбційному шарі на межі розділу фаз розчин – повітря;  $b^s$  – параметр міжчастинкової взаємодії ЙГДП і Твіну-20 у змішаних адсорбційних шарах при певному значенні поверхневого натягу.

У вузькій обраній області поверхневого натягу (48 – 54 мДж/м<sup>2</sup>), де, крім основної умови синергізму  $b^s < 0$ , повинна виконуватися і додаткова умова [7]:  $|\ln(C_1^S / C_2^S)| < |b^s|$ , оцінений вплив складу бінарної суміші ПАР і значення поверхневого натягу на склад змішаних адсорбційних шарів (табл. 2). Слід зазначити, що додатковій умові синергізму не відповідає лише суміш з мольним співвідношенням компонентів 0,9 (ЙГДП) : 0,1 (Твін-20) у розчині.

Із даних, наведених у табл. 2, видно, що при мольній частці Твіну-20  $\alpha \geq 0,5$  у змішаному розчині з ЙГДП змішані адсорбційні шари виявляються дещо збагаченими молекулами нейоногенної ПАР, що зумовлено його більшою поверхневою активністю порівняно з молекулами (йонами) ЙГДП. При фіксованому мольному співвідношенні компонентів у змішаному розчині зі зменшенням значення  $\sigma$  склад змішаних адсорбційних шарів у вузькій ділянці  $\Delta C_{\text{сум}}^S(\text{експ})$  мало змінюється.

Максимальне значення (за абсолютною величиною) параметра  $b^s$  ПАР у змішаних адсорбційних шарах на межі розділу фаз розчин – повітря спостерігається при мольному співвідношенні 0,1 (ЙГДП) до 0,9 (Твіну-20) у розчині, і полягає у межах від -17,69 до -20,19 залежно від поверхневого натягу (табл. 2). Зміна значень параметра міжчастинкової взаємодії ЙГДП і Твіну-20 у змішаних адсорбційних шарах залежно від поверхневого натягу (загальної молярної концентрації бінарної суміші ПАР), а також складу змішаного розчину, пов'язана, мабуть, з різницею в будові адсорбційних шарів, а саме: зі зміною відносного вмісту в них молекул нейногенної ПАР і щільністю їх упакування. Високі значення (за абсолютною величиною) параметра  $b^s$ , які, до речі, спостерігалися і в роботі [10], свідчать про складний механізм утворення ЙГДП і Твіном-20 змішаних адсорбційних шарів. Механізм утворення змішаних адсорбційних шарів, перш за все, пов'язаний з дією електростатичних і гідрофобних сил.

Таблиця 2

**Параметри адсорбції ЙГДП і Твіну-20 на межі розділу фаз розчин – повітря при фіксованій мольній частці ( $\alpha$ ) Твіну-20 у змішаному водному розчині**

| $\alpha$                      | $C_{\text{сум}}^S$ (експ) , | $C_1^S$<br>(ТвіН-20), | $C_2^S$<br>(ЙГДП),   | $C_{\text{сум}}^S$ (розр) , | $\chi^{\sigma}$ | - $b^s$ |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|---------|
|                               | моль/дм <sup>3</sup>        |                       |                      |                             |                 |         |
| $\sigma = 54 \text{ мДж/м}^2$ |                             |                       |                      |                             |                 |         |
| 0,1                           | $4,54 \cdot 10^{-5}$        | $1,24 \cdot 10^{-5}$  | $1,12 \cdot 10^{-4}$ | $6,2 \cdot 10^{-5}$         | 0,50            | 1,25    |
| 0,5                           | $2,76 \cdot 10^{-6}$        |                       |                      | $2,23 \cdot 10^{-5}$        | 0,59            | 9,92    |
| 0,9                           | $4,13 \cdot 10^{-7}$        |                       |                      | $1,36 \cdot 10^{-5}$        | 0,59            | 17,73   |
| $\sigma = 52 \text{ мДж/м}^2$ |                             |                       |                      |                             |                 |         |
| 0,1                           | $6,13 \cdot 10^{-5}$        | $2,00 \cdot 10^{-5}$  | $1,36 \cdot 10^{-4}$ | $8,60 \cdot 10^{-5}$        | 0,46            | 1,39    |
| 0,5                           | $3,73 \cdot 10^{-6}$        |                       |                      | $3,49 \cdot 10^{-5}$        | 0,59            | 10,97   |
| 0,9                           | $4,56 \cdot 10^{-7}$        |                       |                      | $2,19 \cdot 10^{-5}$        | 0,59            | 19,98   |
| $\sigma = 50 \text{ мДж/м}^2$ |                             |                       |                      |                             |                 |         |
| 0,1                           | $1,01 \cdot 10^{-4}$        | $3,72 \cdot 10^{-5}$  | $1,51 \cdot 10^{-4}$ | $1,15 \cdot 10^{-4}$        | -               | -       |
| 0,5                           | $5,03 \cdot 10^{-6}$        |                       |                      | $6,00 \cdot 10^{-5}$        | 0,55            | 10,35   |
| 0,9                           | $6,81 \cdot 10^{-7}$        |                       |                      | $4,02 \cdot 10^{-5}$        | 0,58            | 20,19   |
| $\sigma = 48 \text{ мДж/м}^2$ |                             |                       |                      |                             |                 |         |
| 0,1                           | $1,51 \cdot 10^{-4}$        | $7,50 \cdot 10^{-5}$  | $1,67 \cdot 10^{-4}$ | $1,49 \cdot 10^{-4}$        | -               | -       |
| 0,5                           | $6,14 \cdot 10^{-6}$        |                       |                      | $1,04 \cdot 10^{-4}$        | 0,52            | 11,05   |
| 0,9                           | $1,52 \cdot 10^{-6}$        |                       |                      | $7,94 \cdot 10^{-5}$        | 0,56            | 17,69   |

За одержаними розрахунковими даними, наведеними на рис. 3, можна стверджувати, що процес адсорбції ЙГДП і Твіну-20 із бінарного водного розчину з різним мольним співвідношенням у ньому компонентів є термодинамічно вигіднішим, ніж процес адсорбції ЙГДП із індивідуального водного розчину. А у випадку бінарної суміші ПАР з  $\alpha$  (Твін-20) = 0,9 процес адсорбції є термодинамічно вигіднішим, ніж процес адсорбції ЙГДП і Твіну-20 із індивідуальних водних розчинів і процес їх змішаного міцелоутворення.

Для розрахунку зміни стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції індивідуальних ПАР і бінарних сумішей ЙГДП і Твіну-20 на межі розділу фаз розчин – повітря ( $\Delta G_{\text{адс}}^0$ ) використано рівняння [15]:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln \left( \frac{C}{p} \right), \quad (8)$$

де  $p$  – поверхневий тиск, який дорівнює  $\sigma_0 - \sigma$  ( $\sigma_0$  – поверхневий натяг дистильованої води у відсутності ПАР;  $\sigma$  – поверхневий натяг розчину ПАР з об'ємною концентрацією  $C$ );  $C$  – концентрація змішаного розчину ПАР (стандартний стан –  $C_{\text{ПАР}} = 1 \text{ М}$ ,  $\pi = 1 \text{ мДж/м}^2$ ), що дозволяє

порівняно з відомим рівнянням Ленгмюра [2] уникнути приблизну величину – товщу адсорбційних шарів, утворених індивідуальними ПАР і їх бінарними сумішами різного складу, та отриману шляхом графічної обробки ізотерм поверхневого натягу з використанням рівняння Гіббса величину адсорбції (крім того, відкритим залишається питання: чи враховувати при визначенні величини адсорбції у випадку бінарних сумішей катіонної та неіоногенної ПАР коефіцієнт  $\frac{1}{2}$ )

Резюмуючи викладене вище, слід зазначити, що досліджувані суміші ЙГДП і Твіну-20 виявляють негативне відхилення від ідеальної поведінки у процесі змішаного міцелоутворення й у процесі адсорбції при  $\alpha(\text{Твін-20}) \geq 0,5$ , що супроводжується утворенням змішаних міцел і змішаних адсорбційних шарів певного складу. За проведеною кількісною і термодинамічною оцінкою взаємодії ПАР у об'ємі водних розчинів і на межі розділу фаз розчин – повітря запропонований механізм процесів їх змішаного міцелоутворення й адсорбції. Величини стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення ЙГДП і Твіну-20 і величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР в усьому діапазоні їх мольних співвідношень у розчині корелюють з величинами параметрів міжчастинкової взаємодії ПАР у змішаних міцелах і змішаних адсорбційних шарах і є максимальними при 0,5 (ЙГДП) : 0,5 (Твін-20) і 0,1 (ЙГДП) : 0,9 (Твін-20) відповідно, що може бути враховано технологіями по одержанню нових синергетичних сумішей ПАР з поліпшеними міцелоутворюючими і адсорбційними властивостями для різних технологічних призначень

1. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). – М.: Инлитиздат, 1953. – 544 с. 2. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с. 3. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с. 4. Кухарь В.П., Губерник А.А., Колесник А.А. Создание технопарка “Хемо-Поль” в г. Теплодар Одесской области – современная форма инноваций в производстве новых химикатов и товаров бытовой химии // Евразийский химический рынок. – № 6 (42). – 2008. – С. 2–6. 5. Плетнев М.Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи коллоидной химии. – Л.: Химия. – 1991. – С. 60–82. 6. Волювач О.В. Колоїдно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів // Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – К., 2006. – 23 с. 7. Rosen M.J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scamehorn. – Washington: Am. Chem. Soc., 1986. – 349 p. 8. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // J. Phys. Chem. – 1983. Vol. 87, № 11. – P. 1984–1990. 9. Lange H., Beck K.-H. Zur Mizellbildung in Mischlosungen homologer und nichthomologer Tenside // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. – 1973. – Bd. 251, № 5. – S. 424–431. 10. Харитоновна Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ // Коллоидн. журн. – 2002. – Т. 64, № 2. – С. 249–256. 11. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. – М.: Химия, 1982. – 749 с. 12. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 250 с. 13. Rubingh D.N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal – N.Y. – L: Plenum Press., 1979. – Vol. 1. – P. 337. 14. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1992. – 280 с. 15. Бабак В.Г., Павлов А.Н., Свитова Т.Ф. и др. // Коллоидн. журн. – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 5–12.