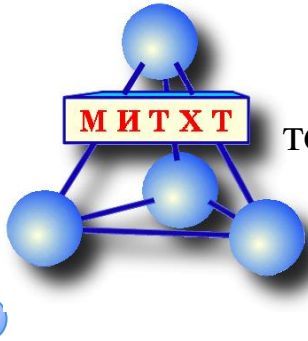




Московский государственный университет
тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова

Кафедра коллоидной химии
им. С.С. Воюцкого

Лекция № 8

Свойства смесей ПАВ

Смешанные мицеллы ПАВ

В технологических целях почти никогда не используют индивидуальные поверхностно-активные вещества. Смеси ПАВ образуют мицеллы, в которые включаются молекулы всех поверхностно-активных компонентов, присутствующих в смеси.

Использование сочетаний двух или нескольких ПАВ предоставляет возможность изменить или расширить качественные показатели или свойства композиции. Неаддитивное изменение того или иного показателя часто относят за счет синергизма или, наоборот, антагонизма между молекулами ПАВ, т.е. усиления или ослабления различных физико-химических свойств их растворов по сравнению со свойствами индивидуальных веществ.

Смеси ПАВ с родственными полярными группами без учета суммарного взаимодействия

Рассмотрим свойства простейших смешанных мицелл, образующихся при отсутствии взаимодействий между молекулами ПАВ, находящимися в смеси. Этому случаю отвечает смесь двух ПАВ с одной и той же полярной группой, но углеводородными цепями различной длины. Полярные группы молекул различных ПАВ взаимодействуют между собой в мицелле, но поскольку эти группы одинаковые у разных ПАВ, взаимодействие не зависит от вида молекул и, следовательно, суммарное взаимодействие равно нулю.

В соответствии с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) смеси ПАВ, который рассчитывается как средневзвешенная величина ГЛБ индивидуальных ПАВ, разумно предположить, что ККМ смеси поверхностно-активных веществ есть усредненная величина ККМ индивидуальных ПАВ, т. е.

$$\text{ККМ} = x_1 \text{ККМ}_1 + x_2 \text{ККМ}_2 \quad (5.1)$$

где ККМ — критическая концентрация мицеллообразования смеси ПАВ, а ККМ_i — критические концентрации мицеллообразования каждого ПАВ, входящего в состав смеси, x_1 и x_2 — мольные доли соответствующих ПАВ в смеси. Однако использование уравнения (5.1) может приводить к ошибочным результатам, если x_1 представлять как долю ПАВ₁ в системе в целом:

$$x_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (5.2)$$

где C_1 и C_2 — молярные концентрации каждого ПАВ в смеси. С учетом представлений о мицеллообразовании уравнению (5.1) можно придать физический смысл, если x_1 будет выражать мольную долю ПАВ₁ именно в мицелле, а не в системе в целом, т. е. x_1^m . Тогда ККМ смеси ПАВ можно записать следующим образом:

$$\text{ККМ} = x_1^m \text{ККМ}_1 + x_2^m \text{ККМ}_2 \quad (5.3)$$

где x_1^m — мольная доля ПАВ₁ в мицеллах. Уравнение (5.3) нельзя использовать для предсказания ККМ смесей ПАВ, поскольку состав мицелл, т. е. величина x_1^m *a priori* неизвестна. Можно показать (см. приложение), что если x_1 характеризует состав раствора, выражение для ККМ смеси можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{\text{ККМ}} = \frac{x_1}{\text{ККМ}_1} + \frac{x_2}{\text{ККМ}_2} \quad (5.4)$$

Это уравнение можно распространить на смеси трех и более ПАВ:

$$\frac{1}{\text{ККМ}} = \frac{x_1}{\text{ККМ}_1} + \frac{x_2}{\text{ККМ}_2} + \frac{x_3}{\text{ККМ}_3} \text{ и т. д.} \quad (5.5)$$

Молярный состав смешанной мицеллы определяется следующим выражением:

$$x_1^m = \frac{x_1 \text{ККМ}_2}{x_1 \text{ККМ}_2 + x_2 \text{ККМ}_1} \quad (5.6)$$



Рис.1. Рассчитанные значения ККМ (а) и молекулярных составов мицелл (б) как функции состава раствора для трёх систем с разными соотношениями ККМ индивидуальных ПАВ: $\text{ККМ2/ККМ1} = 1; 0,1; 0,01$. ККМ и мицеллярный состав сильно зависят от состава растворов, если значения ККМ компонентов сильно различаются, т. е. их соотношение далеко от 1. **Даже небольшая добавка сильно гидрофобного компонента может принципиально изменить свойства системы.**

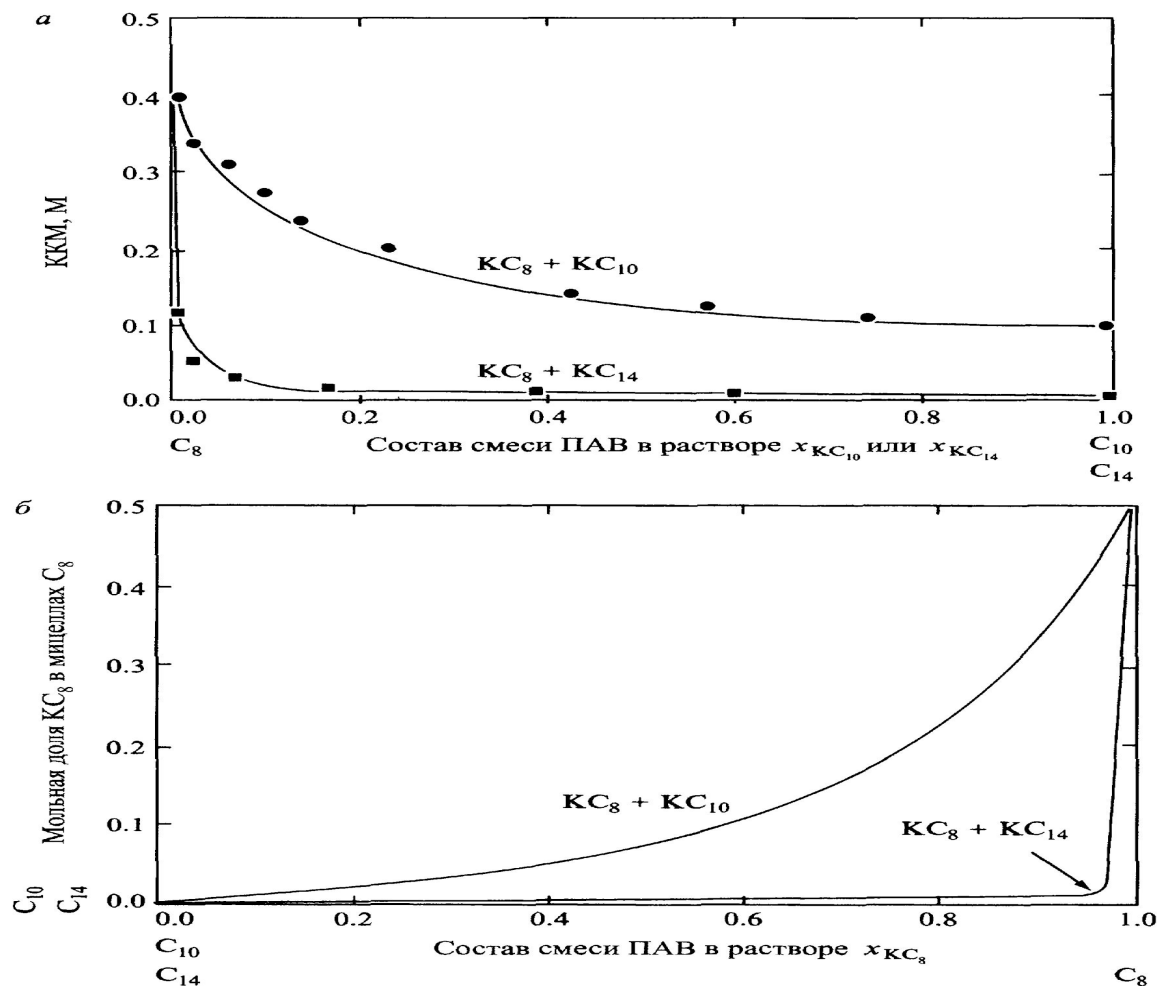


Рис.2. Зависимости ККМ (а) и состава мицелл (б) от состава раствора для двух бинарных смесей калиевых мыл с разной длиной углеводородных цепей ($KC_8 + KC_{10}$ и $KC_8 + KC_{14}$). Сплошные линии – результат расчета по уравнениям (5.3) и (5.6). **Данные подчеркивают доминирующую роль в смеси более гидрофобного компонента.**

Описание смесей ПАВ с учетом взаимодействия

Во многих случаях смешиваются ПАВ разных типов, например, АПАВ с НПАВ. В этом случае НПАВ экранируют полярные группы анионных ПАВ (уменьшают их отталкивание) и система контролируется взаимодействием между молекулами этой пары ПАВ.

Другой пример – смеси АПАВ и КПАВ, для которых характерно очень сильное взаимодействие между молекулами. Для таких случаев необходим более сложный анализ, учитывающий природу молекул. Уравнение (5.3) будет иметь следующий вид:

$$\text{ККМ} = x_1^m f_1^m \text{ККМ}_1 + x_2^m f_2^m \text{ККМ}_2 \quad (5.7)$$

где f_1^m и f_2^m – коэффициенты активности ПАВ в мицелле. Выражение для коэффициента активности следует из теории регулярных растворов:

$$\ln f_1^m = (x_2^m)^2 \beta \quad (5.8a)$$

$$\ln f_2^m = (x_1^m)^2 \beta \quad (5.8б)$$

где β – параметр взаимодействия, количественно описывающий взаимодействие между молекулами ПАВ в мицелле.

Описание смесей ПАВ с учетом взаимодействия

Химический потенциал неассоциированного поверхностно-активного компонента в мицеллярном растворе (полагая, что коэффициент активности равен 1) выглядит так:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln C_1$$

где μ_1^0 - стандартный химический потенциал, а C_1 - концентрация неассоциированного ПАВ.

Химический потенциал этого компонента в смешанной мицелле можно представить через коэффициент активности f_1 :

$$\mu_{m1} = \mu_{m1}^0 + RT \ln f_1 C_1$$

При мицеллообразовании первого ПАВ ($KKM_1 = C_{1m}$): $C_1^m = f_1 C_1 = \alpha C$

α - мольная доля 1-го ПАВ в растворе, C - суммарная концентрация ПАВ. Для второго компонента аналогично можно записать:

$$C_2^m = f_2 C_2 = (1 - \alpha) \cdot C$$

По условию непрерывности следует, что ККМ смешанного мицеллообразования (C^*) равно:

$$1/C^* = \alpha / f_1 C_1^m + (1 - \alpha) / f_2 C_2^m$$

Затем делается обычное для теории регулярных растворов допущение относительно коэффициентов активностей:

$$f_1 = \exp \beta (1 - x)^2, \quad \text{и} \quad f_2 = \exp \beta x^2.$$

где x - мольная доля первого ПАВ в растворе.

Параметр молекулярного взаимодействия в смешанной мицелле β связан с энергиями парных взаимодействий молекул ПАВ: $\beta = N (W_{11} + W_{22} - 2W_{12}) / RT = \ln (\alpha C^* / C_1 x) / (1 - x)^2$

Когда энергии взаимодействия между разнородными молекулами W_{12} велика, то параметр β отрицателен.

В результате этих рассуждений получено уравнение, связывающее ККМ смеси ПАВ с ККМ индивидуальных компонентов:

$$\frac{x^2 \cdot \ln(C_\alpha / C_{1x})}{(1 - x)^2 \cdot \ln[C^* \cdot (1 - \alpha) / C_2 \cdot (1 - x)]} = 1$$

Расчёт параметра β

Для расчёта параметра β из экспериментальных значений ККМ смеси ПАВ пользуются уравнениями $\ln f_1^m = (x_2^m)^2 \beta$ и $\text{ККМ} x_i = \text{ККМ}_i x_i^m f_i^m$

Исключая параметр β , получим следующее выражение:

$$F = (x_1^m)^2 \ln(x_1 \text{ККМ}) - (x_1^m)^2 \ln(x_1^m \text{ККМ}_1) - (x_2^m)^2 \ln(x_2 \text{ККМ}) + \\ (x_2^m)^2 \ln(x_2^m \text{ККМ}_2) = 0$$

Это уравнение содержит только одно неизвестное x_1^m . Далее для нахождения из уравнения значения x_1^m используется метод итерации Ньютона – Рафсона. Первая производная F по x_1^m имеет вид:

$$F' = \frac{dF}{dx_1^m} = 1 + 2x_2^m [\ln(x_2 \text{ККМ}) - \ln(x_2^m \text{ККМ}_2)] + \\ 2x_1^m [\ln(x_1 \text{ККМ}) - \ln(x_1^m \text{ККМ}_1)]$$

Обозначая первое значение x_1^m как $x_1^m(1)$, для второго значения $x_1^m (=x_1^m(2))$ получим выражение:

$$x_1^m(2) = x_1^m(1) - \frac{F(x_1^m(1))}{F'(x_1^m(1))}$$

Эту операцию продолжают, пока два последующих значения не совпадут в пределах заданной точности. Затем рассчитывают параметр β :

$$\beta = \frac{1}{(x_1^m)^2} \ln \left(\frac{x_2 \text{ККМ}}{x_2^m \text{ККМ}_2} \right) = \frac{1}{(x_2^m)^2} \ln \left(\frac{x_1 \text{ККМ}}{x_1^m \text{ККМ}_1} \right)$$

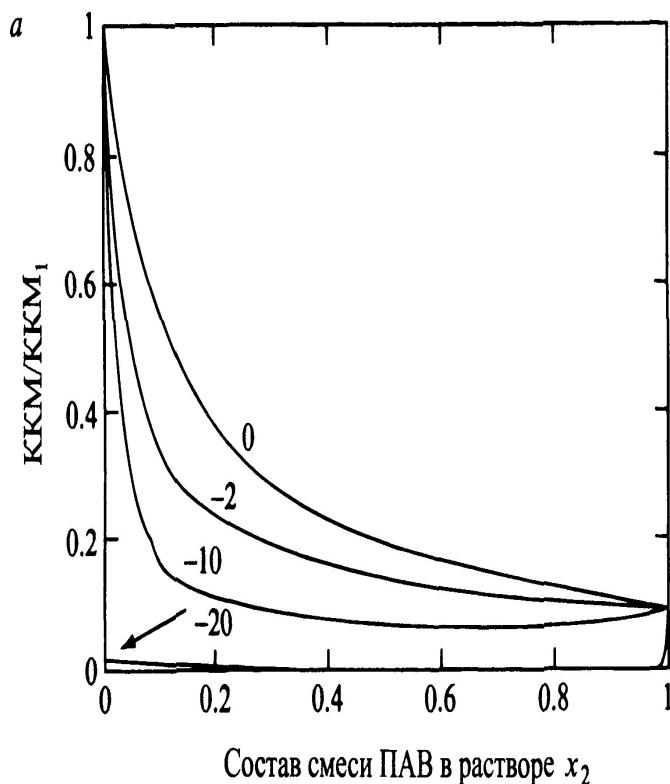
Значения параметра β в зависимости от взаимодействия в смесях ПАВ

Величина параметра взаимодействия β имеет разные значения для бинарных смесей ПАВ:

- положительные значения для смешанных мицелл ПАВ, в которых действуют силы отталкивания;
- отрицательные значения соответствуют силам притяжения молекул ПАВ;
- при β , равном нулю, между молекулами ПАВ отсутствует взаимодействие.

Для большинства систем β имеет отрицательное значение, что свидетельствует о преимущественном притяжении между молекулами ПАВ в смеси.

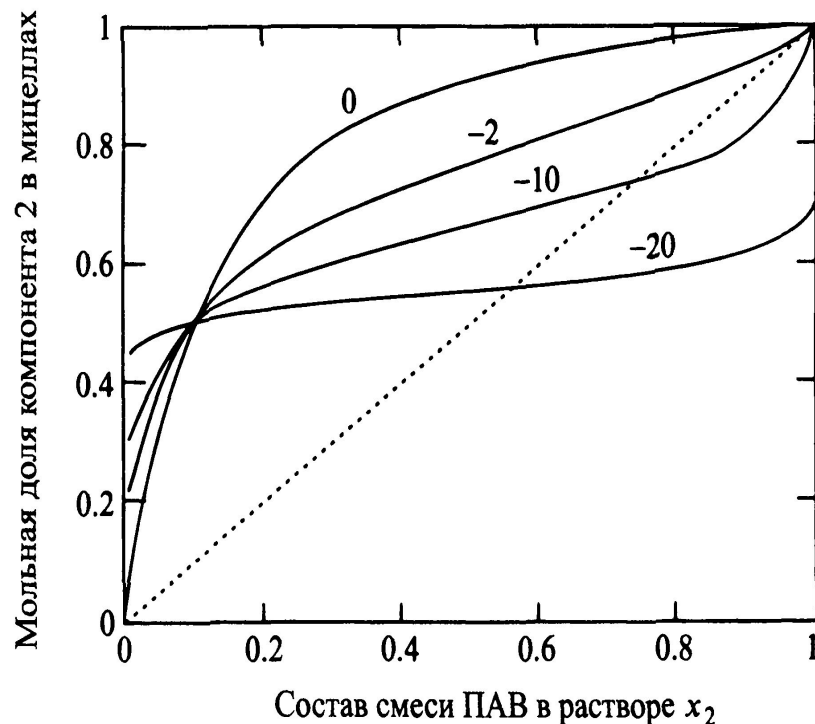
Системы с положительным значением β также существуют, например смесь ПАВ с нормальными углеводородными цепями и ПАВ с фторированными углеводородными цепями.



При возрастании притяжения между молекулами ПАВ, т.е. когда β становится все более отрицательным, значение ККМ смеси уменьшается. Значения β около -2 типичны для смесей АПАВ и НПАВ. При значениях $\beta = -20$ кривая ККМ почти совпадает с осью абсцисс.

Рис. 14 Рассчитанные зависимости ККМ (а) от состава смесей ПАВ для различных значений параметра β (указаны) для систем с соотношением $\frac{KKM_2}{KKM_1} = 0,1$

б



По мере увеличения по модулю отрицательных значений параметра β становится все более состав смешанных мицелл стремится к соотношению 50 : 50, что свидетельствует о преобладании электростатического притяжения между молекулами ПАВ различного типа.

Рис. 14 Рассчитанные мицеллярных составов (б) от состава смесей ПАВ для различных значений параметра β (указаны) для систем с соотношением $\text{KKM}_2/\text{KKM}_1 = 0,1$

Примеры взаимосвязи синергизма в смесях ПАВ со значениями β

- **Особенно сильно взаимодействуют катионные и анионные ПАВ.**
- Например, для пары додецилсульфонат Na и децилтриметиламмоний бромид параметр β составляет -18,5. В общем случае для смесей катионных и анионных ПАВ параметр β имеет значение от -15 до -20), что свидетельствует, по существу, об образовании межмолекулярных соединений. Они дают между собой попарные ассоциаты, скрепленные электростатическим притяжением и гидрофобными взаимодействиями. Слияние эквимольных растворов катионного и анионного ПАВ обычно приводит к выделению коацервата с ламеллярной структурой. Однако в разбавленных растворах или при малой длине алкильных цепей ПАВ возможно образование мелких электронейтральных мицелл. ККМ смесей катионных и анионных ПАВ очень низкие, такого же порядка как у неионогенных ПАВ.

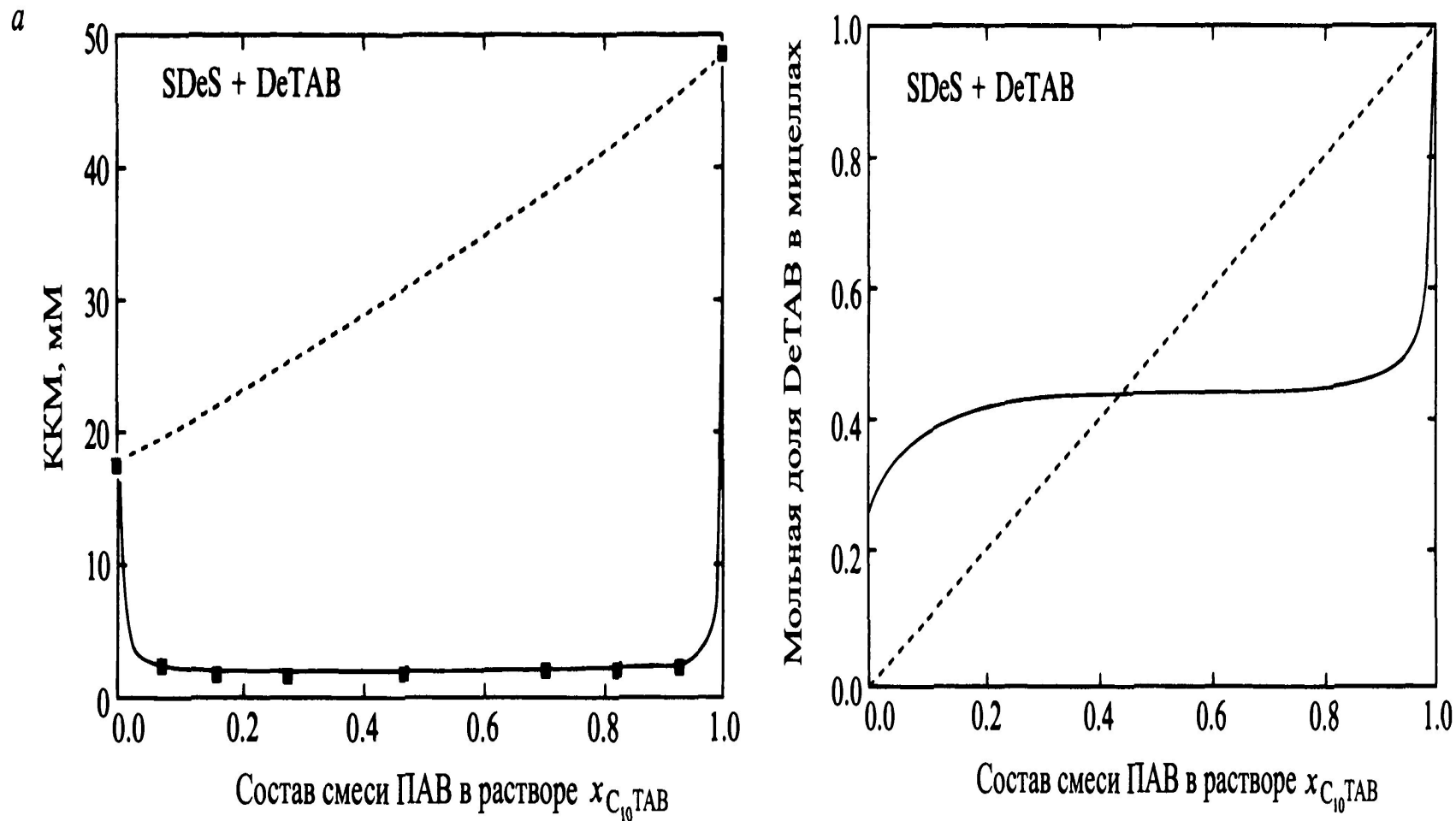


Рис.15. Зависимости ККМ (а) и состава мицелл (б) смесей децилсульфата натрия и бромида децилтриметиламмония от состава раствора. Видно, что можно использовать комбинации анионного и катионного ПАВ для достижения очень высокой поверхностной активности.

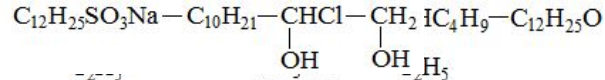


Таблица 1. Значения параметров взаимодействия β для ряда смешанных мицеллярных систем ПАВ .

№	ПАВ	β
1		-16,5
2	(0,5M Na_2CO_3)	-4,4
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	-18,5
4	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	-14,1
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$	-3,3
6	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$	-4,1
7	$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$	-4,3
8	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} - \text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$	-2,3
9	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ($m = 5, 10, 15, 20, 30$)	-(4,8 – 5,5)
10		-(0,9 – 2,6)
11	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{SO}_3\text{Na} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$	-1,6
12	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} - \omega - \text{HC}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	-5,1
13	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$	-2,4
14	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Br} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	-0,9
15		-3,2
16	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	-0,4
17	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$	+0,9
18	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na} - \text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONa}$	+1,3
19	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OSO}_3\text{N}(\text{CH}_3)_4 - \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{CH}_3)_4$	+1,2

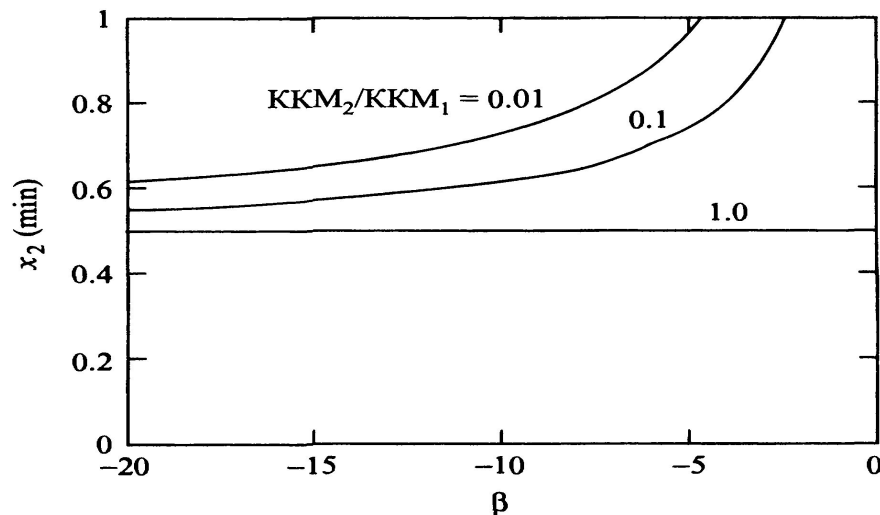
Расчет оптимального состава смеси ПАВ (состав, при котором значение ККМ смеси минимально).

Для этого необходимо выполнение двух условий:

- а) β должен быть отрицательным,
- б) $|\ln(\text{ККМ}_2 / \text{ККМ}_1)| > |\beta|$.

Оптимальная композиция ПАВ, выраженная как $x_2(\min)$, определяется уравнением:

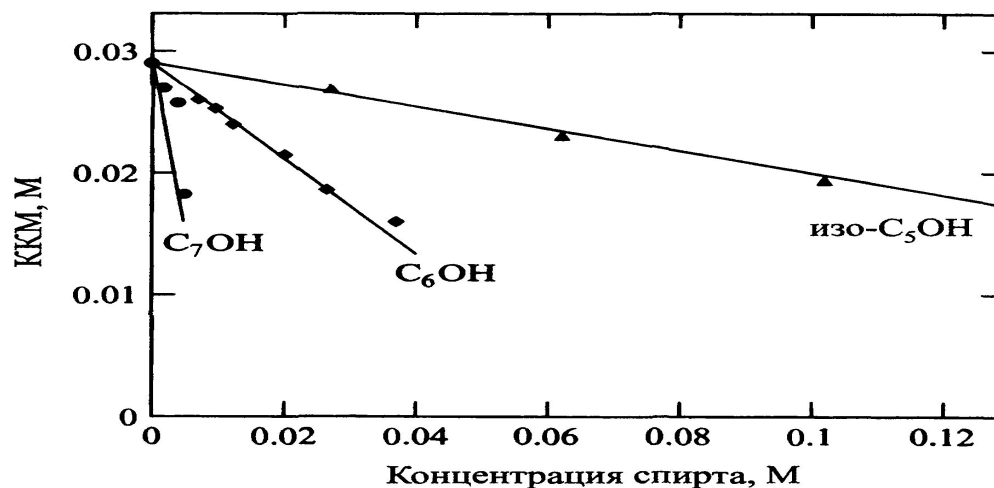
$$x_2(\min) = [\ln(\text{ККМ}_2 / \text{ККМ}_1) + \beta] / 2\beta$$



Применение концепции смешанных мицелл к дифильным веществам, не образующих мицеллы

Существуют дифильные вещества, не способные к мицеллообразованию. При повышении концентрации происходит разделение на фазы.

Примером таких веществ являются спирты с углеводородными радикалами средней длины. Концентрация, при которой происходит разделение на фазы, аналогична ККМ мицеллообразующих ПАВ. Поэтому предельная растворимость таких спиртов может быть использована как «ККМ» для расчета ККМ смесей спиртов с обычными ПАВ.



Добавки высших жирных спиртов к анионным ПАВ не только снижают ККМ и поверхностное натяжение, они также повышают вязкость адсорбционных слоев анионных ПАВ и, как следствие, увеличивают стабильность дисперсий. Причиной этого служит образование водородной связи между гидроксилом спирта и карбокси- или сульфогруппой анионного ПАВ (параметр $\beta = -3-4$). Величина параметра β практически не зависит от длины углеводородной цепи. (Статья)

Особенности поведения смесей ПАВ при высоких концентрациях

Фазовое поведение смесей ПАВ может резко меняться в зависимости от состава смеси ПАВ при высоких концентрациях ПАВ. В разных условиях композиции ПАВ демонстрируют либо синергетические, либо антагонистические эффекты. Детальную информацию о поведении смесей ПАВ позволяют получить фазовые диаграммы.

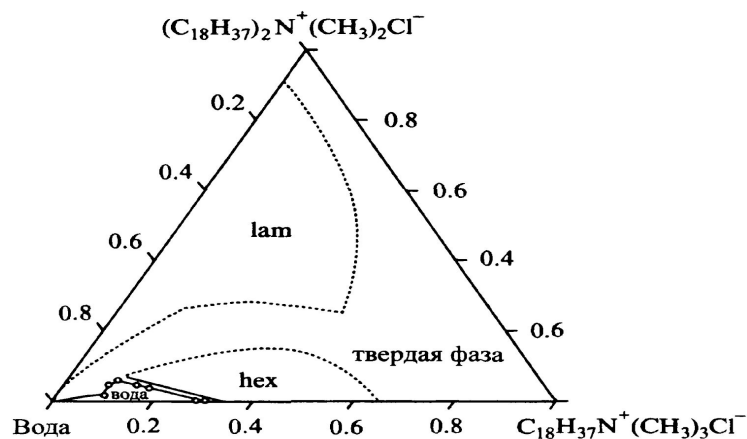


рис. 5.10. Фазовая диаграмма смеси двух одинаково заряженных поверхностно-активных веществ. разрешения [H. Kunieda and K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 1710]. Copyright (1978) American Chemical Society

Рис. 5.11. Фазовая диаграмма смеси катионного и анионного ПАВ в воде. На диаграмме Для смесей двух противоположно заряженных ПАВ характерно более сложное фазовое поведение. Обычно наблюдается осаждение кристаллической соли двух дифильных ионов. При понижении устойчивости кристаллического состояния, например при использовании ПАВ с более короткими алкильными цепями, область осаждения сокращается или оно не происходит вовсе. В таких случаях обнаруживается множество фазовых переходов с образованием большого числа жидкокристаллических фаз. Одна из примечательных особенностей таких систем существование области термодинамически устойчивых дисперсий везикул.

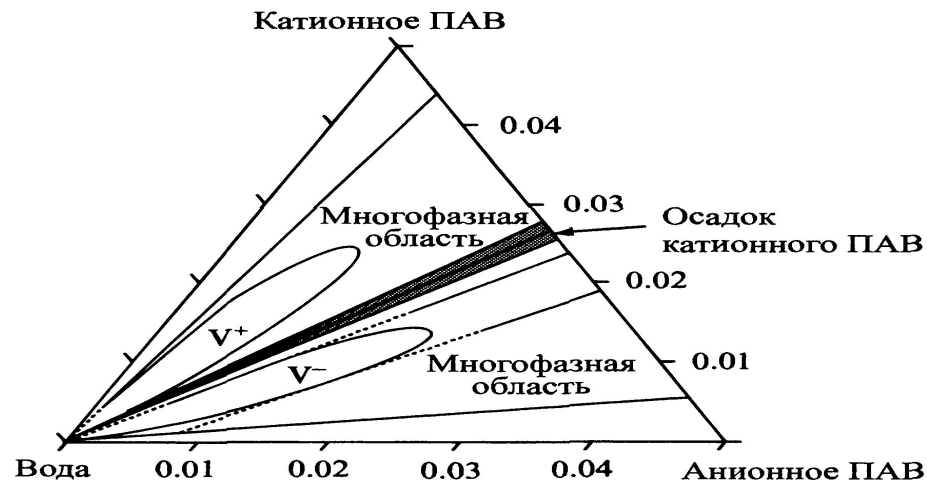


Рис.11. Фазовая диаграмма смеси КПАВ и АПАВ в воде.

Нормальной самоорганизации индивидуального ионного ПАВ препятствует понижение энтропии вследствие конденсации противоионов (см. гл. 8). При образовании смешанных агрегатов в смесях катионного и анионного ПАВ происходит значительное увеличение энтропии. Противоионы от обоих ПАВ уходят с поверхности агрегатов. Таким образом, в противоположность ассоциации индивидуального ПАВ энтропия системы не уменьшается, что является движущей силой ассоциации катионных и анионных ПАВ в смесях. Для таких систем среднее значение числа ПАВ (величина КПУ) полностью теряет смысл. Напротив, можно говорить о немонотонном изменении КПУ с отчетливым максимумом при некотором составе композиции.

При удалении противоионов из стехиометрической смеси противоположно заряженн



Смеси неионных и анионных ПАВ

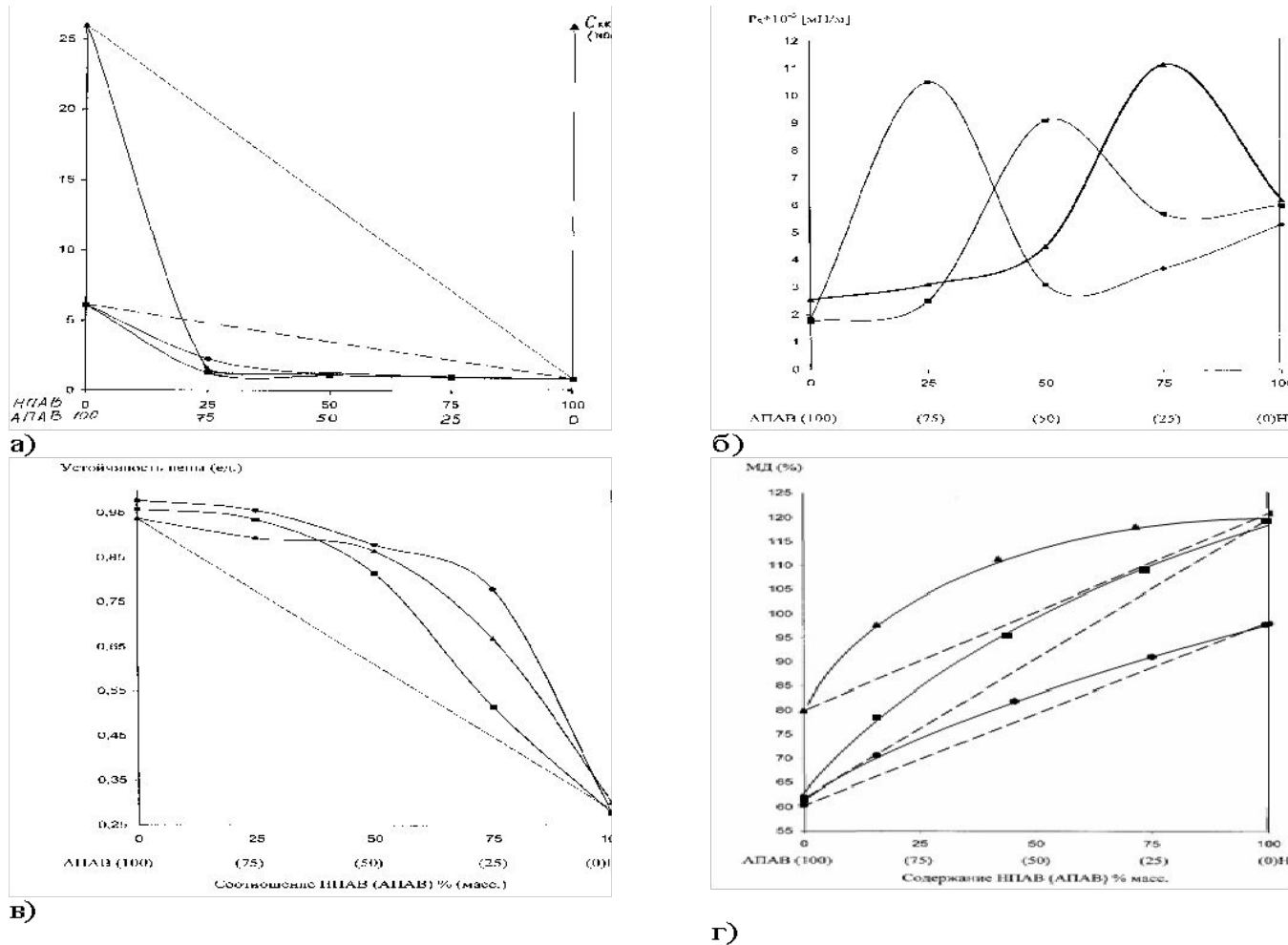


Рис.16. Зависимость ККМ (а), прочности межфазных адсорбционных слоев (б), устойчивости пены (в) и моющего действия при 90°C (г) от соотношения АПАВ - НПАВ в композиции. Компоненты смеси поверхностно-активных веществ: 1-АПАВ - 2-НПАВ.

- ▲ - алкилбензолсульфонат Na - Неонол АФ 9-12
- - Сульфозтоксилат натрия - Неонол АФ 9-12
- - Сульфозтоксилат натрия - Лаурет -7

Изучение эффекта взаимного влияния в смесях ПАВ с помощью диаграмм состав - свойство

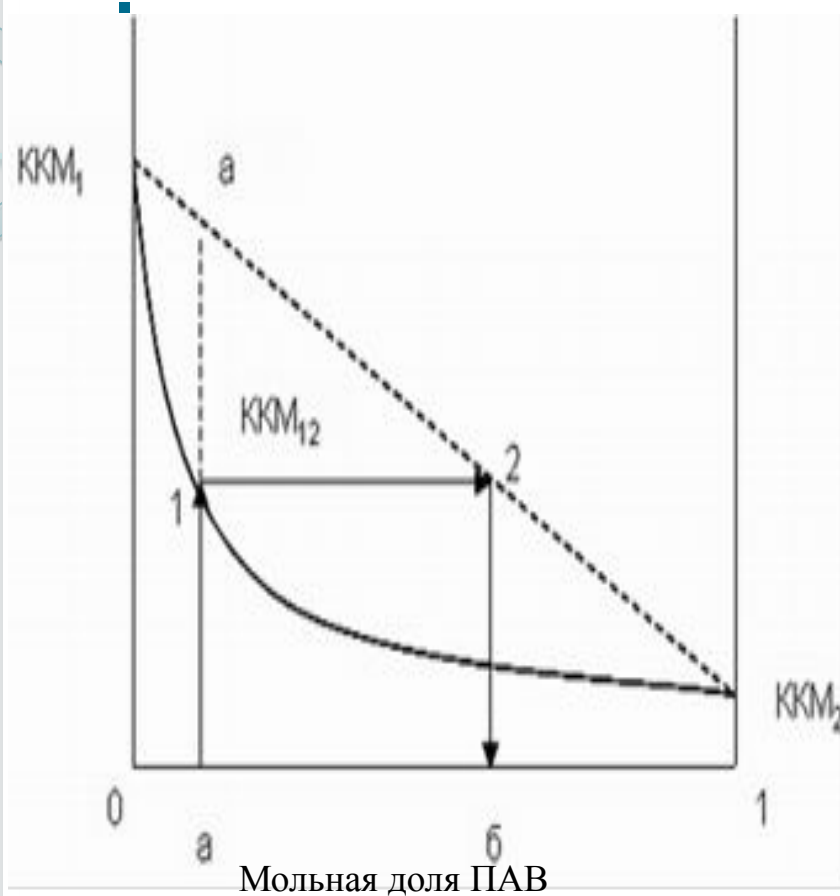


Рис.17. Влияние состава бинарной смеси ПАВ на критические концентрации мицеллообразования

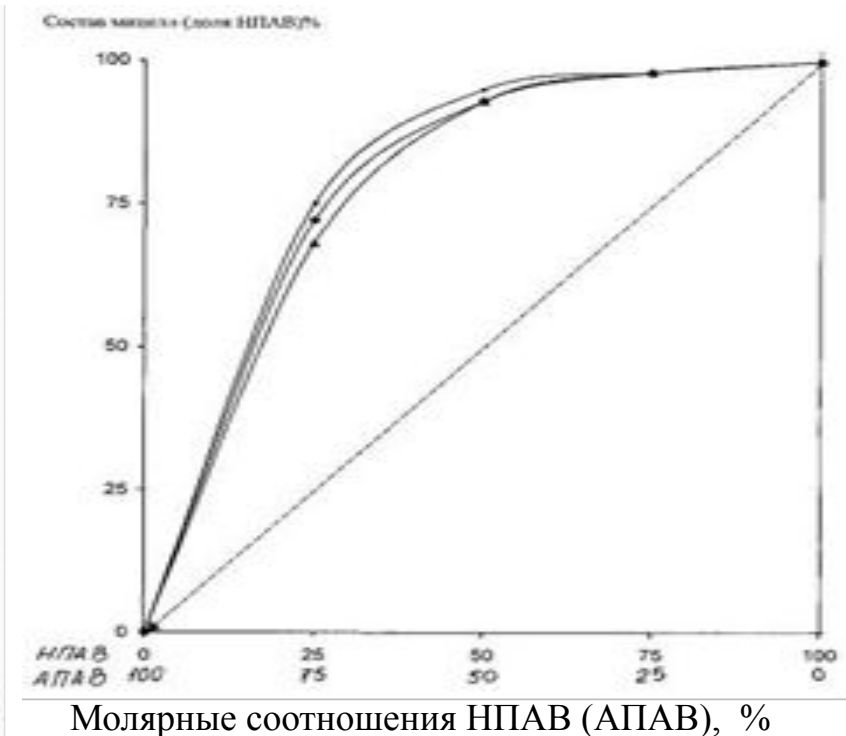


Рис.18. Диаграмма состав мицелл - состав смеси ПАВ. Компоненты смеси поверхностно-активных веществ: 1 - АПАВ - 2-НПАВ

- ▲ - алкилбензолсульфонат Na - Неонол АФ 9-12
- - Сульфэтоксилат натрия - Неонол АФ 9-12
- - Сульфэтоксилат натрия - Лаурет-7

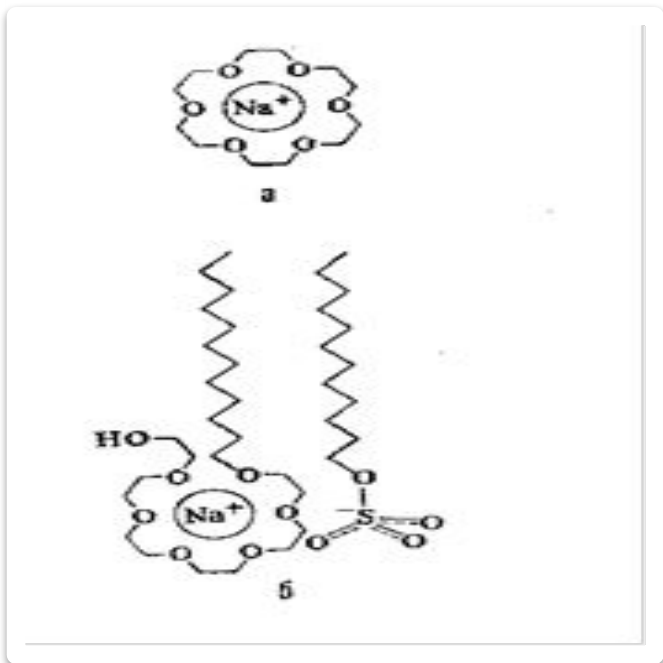


Рис.19.Краун-эфир-18-6 (а), захвативший катион, и ионная пара, содержащая аналогичный ему элемент, образованная молекулами неионогенного и анионного ПАВ в мицелле (б).

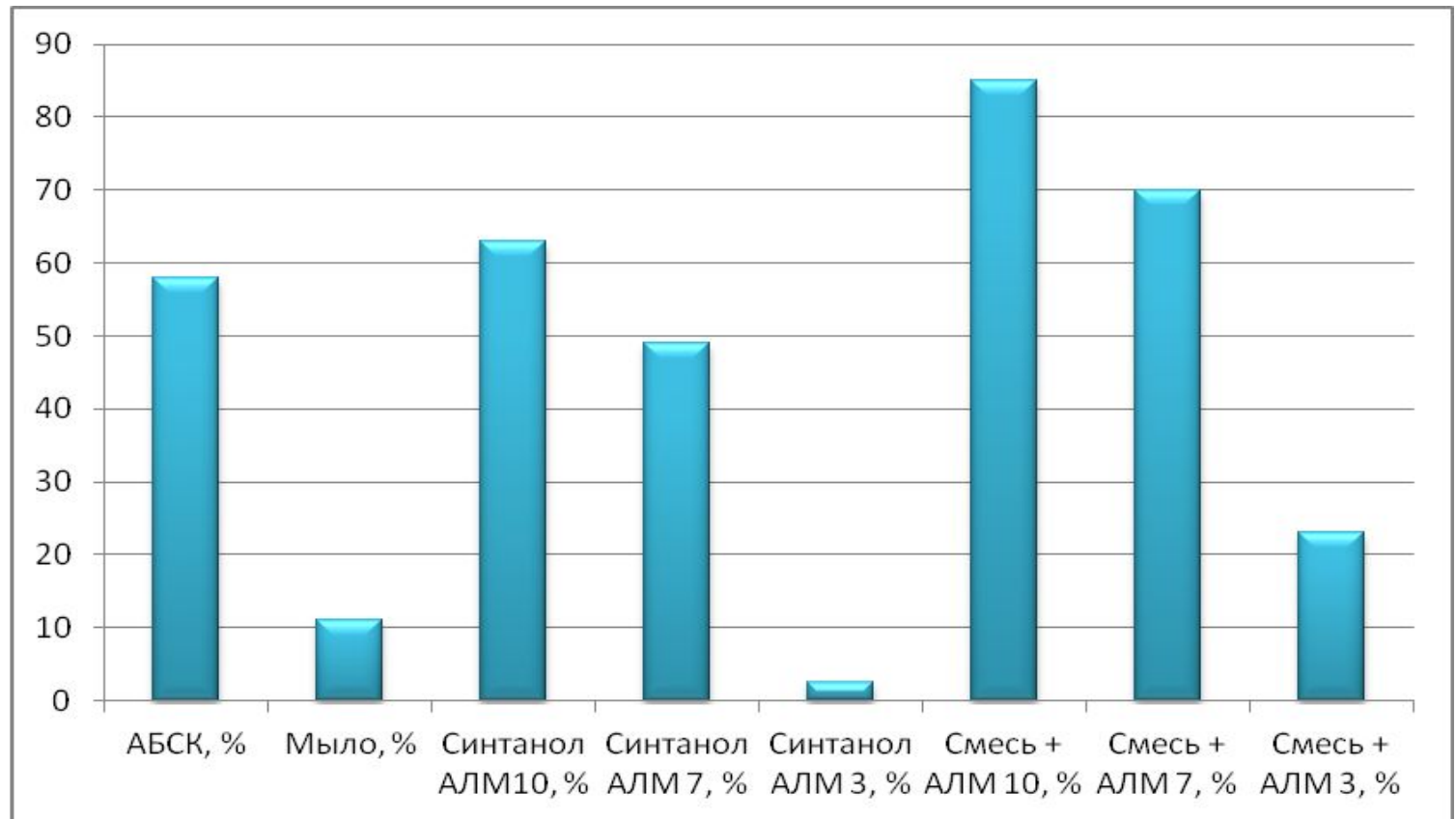
Таблица 4. Параметры молекулярного взаимодействия β смешанных композиций ПАВ (x - мольная доля первого ПАВ в растворе)

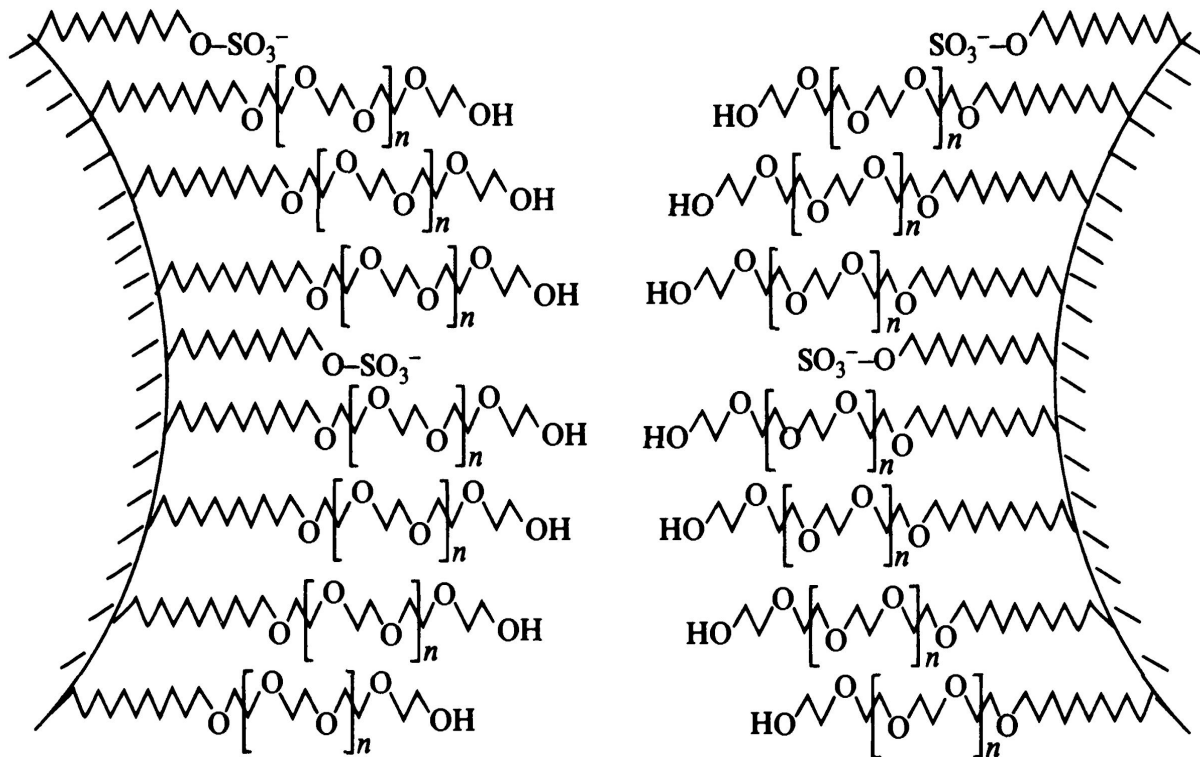
x	Додецилсульфат натрия/ C_{12} -мальтозид	C_{12} -бетаин/ C_{12} -мальтозид
0	-	-
0,2	-4,0	-
0,3	-4,6	0,03
0,5	-4,8	0,01
0,7	-5,0	-0,01
0,8	-3,5	-0,08
0,9	-2,8	-0,02
1,0	-	-

*Таблица 3. Адсорбционные характеристики
индивидуальных ПАВ и их смесей на границе раство-
ровоздух.*

Наименование ПАВ	G Дж·м/моль	$\sigma_{\min} \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ²	$S_{\text{мол}} \cdot 10^{19}$, м ²	$\delta \cdot 10^9$, м	$C_{\text{ККМ}}$, моль/м ³
АБС Na	0,08	39,7	5,1	3,3	0,9	1,8
Мыло	0,72	24,5	8,8	1,9	1,3	0,052
Синтанол АЛМ 10	3,2	33,5	2,7	6,2	2,1	1,3
Синтанол АЛМ 7	4,02	31,7	3,0	5,6	1,8	1,1
Синтанол АЛМ 3	5,02	29,6	3,5	4,8	1,5	0,95
АБС Na + мыло + Син. АЛМ 10	7,23	24,9	12	1,4	7,3	0,0026
АБС Na + мыло + Син. АЛМ 7	8,5	24,7	14	1,2	6,7	0,0023
АБС Na + мыло + Син. АЛМ 3	9,64	25,8	15	1,1	6,3	0,0019

*Доля устойчивой эмульсии водных растворов ПАВ – толуол,
определенная в статических условиях.*





Стабилизация эмульсий «масло в воде» смесью этоксилированного спирта и додецилсульфата натрия

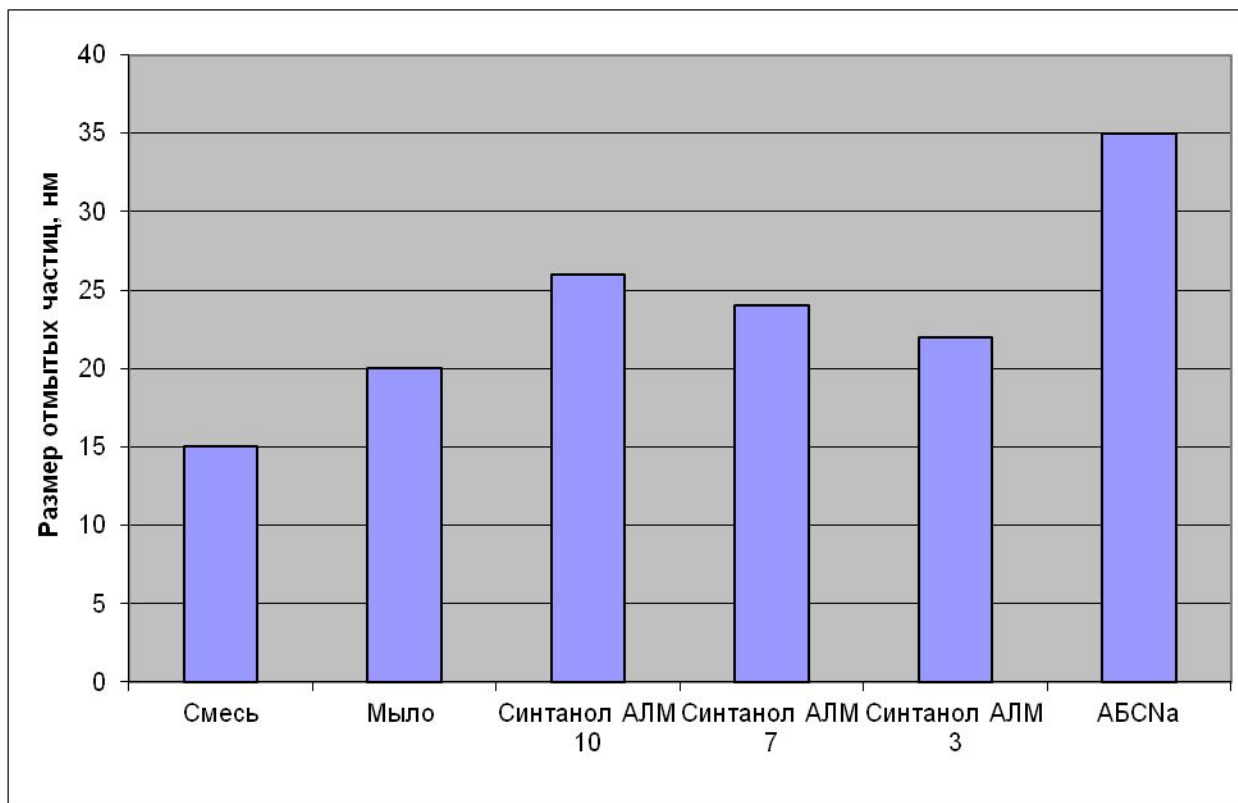


Рис. Зависимость размера частиц сажи от смеси ПАВ



Спасибо за внимание!