

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АНИОННЫХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНДУКТОМЕТРИИ\*

**Г.В. Прохорова, Н.А. Глухарева**

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

E-mail: glukhareva@bsu.edu.ru

С использованием политермического поликонцентрационного кондуктометрического метода изучены водные растворы бинарных смесей анионных ПАВ-гомологов – децил- и додецилсульфосукцината натрия, получены зависимости критической концентрации мицеллообразования и точки Крафта от состава смесей, построены фазовые диаграммы водных растворов вблизи точек Крафта при различном соотношении компонентов. Ключевые слова: вещества поверхностно-активные, моноалкилсульфосукцинаты, мицеллообразование, точка Крафта.

### **Введение**

Известно, что при практическом применении поверхностно-активных веществ (ПАВ), например, при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических препаратов и т.д., чаще всего используются смеси ПАВ как гомологов, так и разнотипных соединений [1]. Это связано с тем, получаемые в промышленном масштабе смеси менее дорогостоящи, чем индивидуальные гомологи. С другой стороны, в ряде случаев смеси ПАВ, в том числе и разнотипных, могут иметь лучшие свойства по сравнению с индивидуальными компонентами. Поэтому смеси ПАВ являются объектом многочисленных исследований как экспериментальных, так и теоретических, посвященных изучению их коллоидно-химических свойств, в частности мицеллообразования и коллоидной растворимости (см., например, [2-8]). Главные свойства ПАВ в растворах – их адсорбция на границах раздела фаз и при определенных условиях агрегация в объеме раствора, называемая мицеллообразованием. Важнейшими характеристиками мицеллообразующих ПАВ являются критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и точка Крафта. ККМ – минимальная концентрация, при которой начинается самопроизвольное образование мицелл в растворе. Точкой Крафта называется температура, а точнее – узкий температурный интервал, в котором наблюдается резкий рост растворимости ПАВ, обусловленный образованием термодинамически устойчивого мицеллярного раствора [3]. Если при практическом применении действующим началом служат мицеллярные системы, тогда важно использовать ПАВ или их смесь при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и при температуре выше точки Крафта. При этом целесообразным становится направленное понижение точки Крафта, что может достигаться в том числе и использованием смесей ПАВ [6-9].

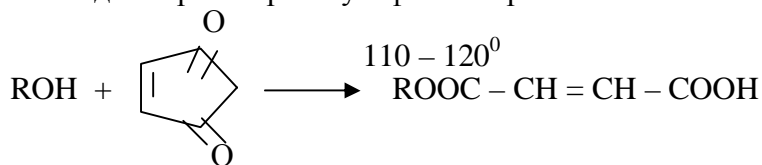
Цель настоящей работы – изучение коллоидной растворимости, т.е. определение критической концентрации мицеллообразования и точки Крафта бинарных смесей анионных ПАВ-гомологов, а именно – моноалкилсульфосукцинатов натрия, с использованием кондуктометрического политермического поликонцентрационного метода [10], который позволяет одновременно установить температурный и концентрационный параметры точки Крафта и построить фазовую диаграмму раствора ПАВ вблизи нее. Этот метод весьма информативен при исследовании смесей ПАВ и позволяет определить границы их коллоидной растворимости, а также установить особенности проявления точки Крафта в смесях [6-9].

---

\* Работа выполнена при поддержке внутривузовского гранта БелГУ – № ВКАС008-05.

### Экспериментальная часть

ПАВ-гомологи, а именно: децил- и додецилсульфосукцинаты натрия формулы  $\text{ROOCCH}_2\text{CH}(\text{COONa})\text{SO}_3\text{Na}$ , где R – алкильный радикал  $\text{C}_{10}$  и  $\text{C}_{12}$  (сульфосукцинаты  $\text{C}_{10}$  и  $\text{C}_{12}$ ) синтезировали известным методом [1] из индивидуальных неразветвленных первичных спиртов этерификацией их малеиновым ангидридом с последующим сульфированием водным раствором сульфита натрия:



Анионные ПАВ выделяли обработкой реакционной смеси ацетоном, дважды перекристаллизовывали из воды при температуре ниже точки Крафта, а затем из водно-спиртового раствора. Дополнительно для удаления остатка исходных спиртов проводили экстракцию в аппарате Сокслета ацетоном в течение 50 часов. По данным анализа, полученные образцы представляли собой практически чистые анионные ПАВ (>99,8%), а на изотермах поверхностного натяжения водных растворов отмечался лишь незначительный минимум.

Для измерения удельной электропроводности использовали кондуктометр Анион 4100 (производство «Инфраспек-Аналит», Россия). Готовили серию растворов ПАВ либо их смесей с концентрацией заведомо выше и ниже ККМ, охлаждали до  $5^\circ\text{C}$ . ПАВ выпадало в осадок. В приготовленных суспензиях гидратированное твёрдое ПАВ или смесь ПАВ находились в равновесии с истинным раствором. При перемешивании и нагревании со скоростью не более  $0,5^\circ\text{C}$  в минуту измеряли удельную электропроводность растворов. Нагревание раствора и измерение электропроводности вели вплоть до  $60^\circ\text{C}$ . Строили политермы электропроводности (рис. 1), обработкой которых получали изотермы (рис. 2) и находили значения ККМ при разных температурах и точку Крафта.

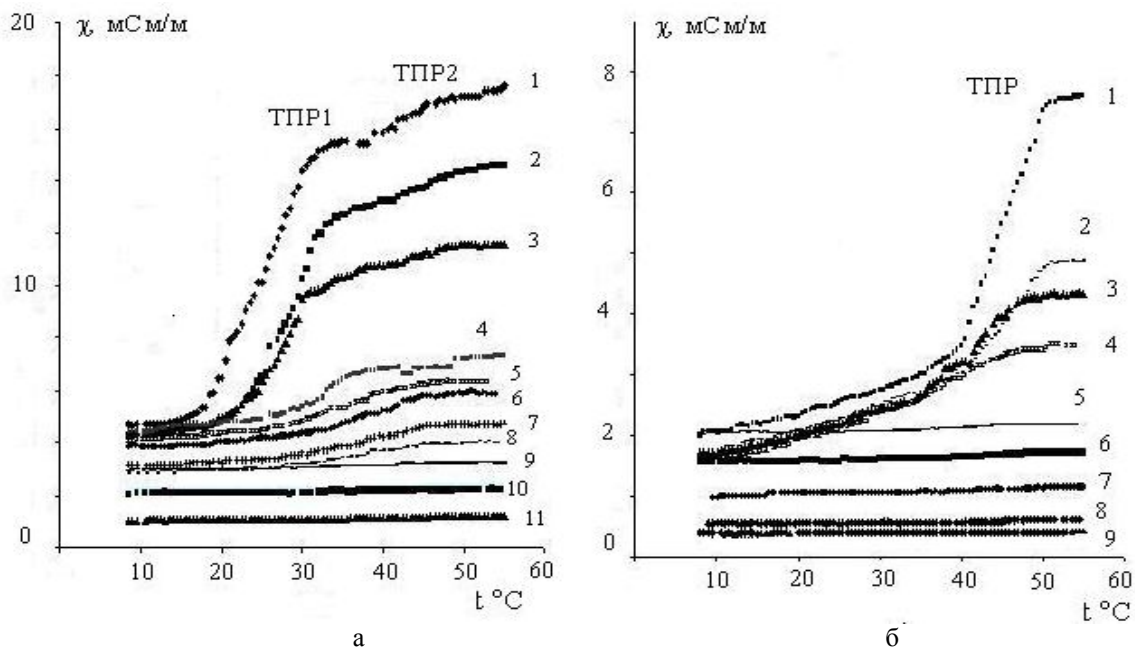


Рис. 1. Политермы удельной электропроводности растворов смесей моноалкилсульфосукцинатов натрия  $\text{C}_{10}$  и  $\text{C}_{12}$ :

а) при мольном соотношении компонентов 1:1 (суммарное содержание ПАВ, моль/л: 1 –  $27 \cdot 10^{-2}$ , 2 –  $21,8 \cdot 10^{-2}$ , 3 –  $16,2 \cdot 10^{-2}$ , 4 –  $8,1 \cdot 10^{-2}$ , 5 –  $6,75 \cdot 10^{-2}$ , 6 –  $5,44 \cdot 10^{-2}$ , 7 –  $4,05 \cdot 10^{-2}$ , 8 –  $2,72 \cdot 10^{-2}$ , 9 –  $1,69 \cdot 10^{-2}$ , 10 –  $1,36 \cdot 10^{-2}$ , 11 –  $0,67 \cdot 10^{-2}$ );

б) при мольном соотношении компонентов 1:9 (суммарное содержание ПАВ, моль/л: 1 –  $11,1 \cdot 10^{-2}$ , 2 –  $5,55 \cdot 10^{-2}$ , 3 –  $4,44 \cdot 10^{-2}$ , 4 –  $2,78 \cdot 10^{-2}$ , 5 –  $1,39 \cdot 10^{-2}$ , 6 –  $1,11 \cdot 10^{-2}$ , 7 –  $6,94 \cdot 10^{-3}$ , 8 –  $3,47 \cdot 10^{-3}$ , 9 –  $2,78 \cdot 10^{-3}$ , 10 –  $1,74 \cdot 10^{-3}$ )

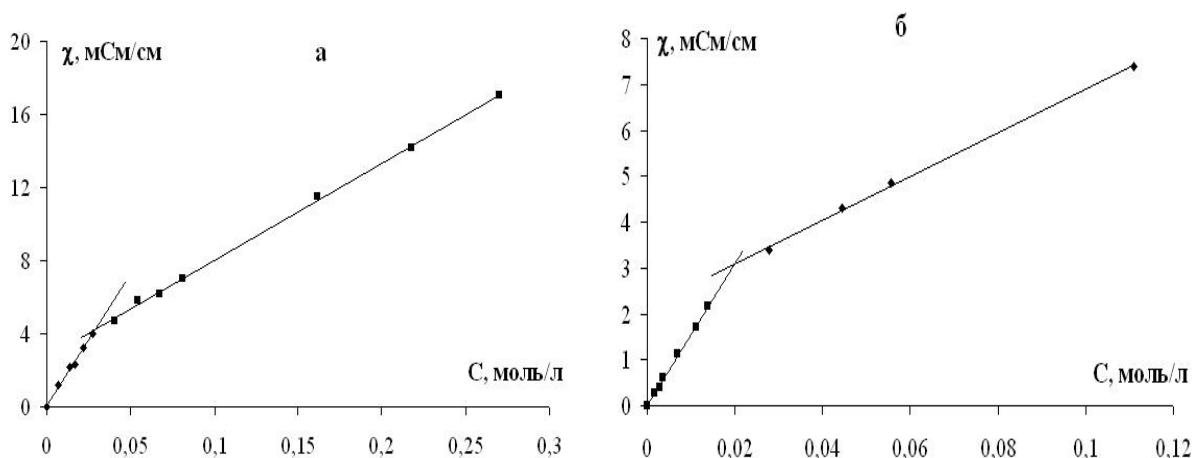


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности водных растворов смесей моноалкилсульфосукцинатов натрия  $C_{10}$  и  $C_{12}$  при разном соотношении компонентов: а) 1:1, б) 1:9,  $t = 50^\circ\text{C}$

Установленные данным методом значения точки Крафта и ККМ сульфосукцинатов  $C_{10}$  и  $C_{12}$  приведены в таблице, они хорошо согласуются с литературными данными.

#### ККМ и точки Крафта моноалкилсульфосукцинатов натрия

Сульфосукцинат	ККМ, моль/л (при $50^\circ\text{C}$ )	Точка Крафта, $^\circ\text{C}$
$C_{10}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	30
$C_{12}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	35

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены примеры политерм удельной электропроводности для смесей сульфосукцинатов при двух мольных соотношениях компонентов. Участок существенного роста электропроводности на политермах отвечает резкому увеличению растворимости ПАВ с образованием мицелл в растворе. Начало его соответствует точке Крафта. Резкий рост электропроводности заканчивается при температуре полного растворения (ТПР). На рис. 2 приведены примеры изотерм электропроводности при температуре  $50^\circ\text{C}$  для смесей при разном соотношении компонентов. Излом на изотерме удельной электропроводности отвечает критической концентрации мицеллообразования.

Значения ККМ при  $50^\circ\text{C}$  для монодецил- и монододецилсульфосукцината составили  $5,6 \cdot 10^{-2}$  и  $1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно. На рис. 3 представлена зависимость ККМ от состава бинарных смесей. Известно, что для ПАВ-гомологов связь ККМ смесей с таковыми для отдельных компонентов описывается простым уравнением, выведенным Ланге и Беком [2]:

$$\frac{1}{\text{ККМ}_{12}} = \frac{\alpha}{\text{ККМ}_1} + \frac{1-\alpha}{\text{ККМ}_2},$$

где  $\alpha$  – мольная доля первого компонента в смеси,  $\text{ККМ}_1$ ,  $\text{ККМ}_2$  и  $\text{ККМ}_{12}$  – критическая концентрация мицеллообразования для первого, второго компонентов и их смеси соответственно. Полагают, что в смешанных мицеллах ПАВ-гомологи ведут себя, как в идеальном растворе, и между ними отсутствуют специфические взаимодействия. Экспериментальные значения ККМ смесей изученных гомологов моноалкилсульфосукцинатов удовлетворительно согласуются с расчетными.

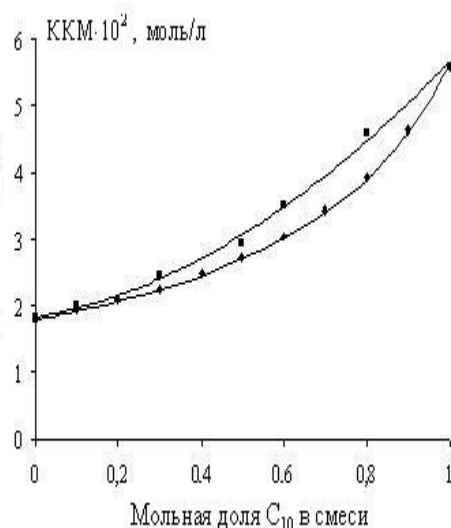


Рис. 3. ККМ смесей моноалкилсульфосукцинатов натрия при 50°C:

■ – экспериментальные значения,  
◆ – расчетные значения

Для изученных соотношений компонентов в большинстве случаев политермы электропроводности имеют обычный вид, как и для индивидуальных ПАВ. Например, для смесей, содержащих гомологи сульфосукцинатов  $C_{12}$  и  $C_{10}$  в мольном соотношении 9:1, при общей концентрации смеси ПАВ выше 0,02 моль/л на политермах наблюдается участок резкого роста электропроводности с температурой, тем более заметный, чем больше содержание ПАВ в системе (рис. 1а). Существенный рост удельной электропроводности, связанный с увеличением растворимости ПАВ, вплоть до температуры полного растворения ТПР, обусловлен образованием мицелл.

Для смесей сульфосукцинатов с мольным соотношением компонентов 1:1 политермы аналогичны, а точка Крафта, как можно видеть на рис. 1б, смещается в область более низких температур и составляет 20 °С, что ниже точек Крафта обоих из гомологов. Понижение точки Крафта связывают с образованием смешанных мицелл ПАВ [2, 6-9] и оно имеет важное практическое значение.

Отметим, что при достаточно высоком содержании ПАВ в системе (выше 0,02 моль/л) политермы характеризуются наличием как бы двух температур полного растворения ТПР (верхние политермы на рис. 1б). При этом первую, более низкую, следует считать кажущейся, так как в растворе все еще сохраняется кристаллическая фаза, что отмечается и визуально. Аналогичное явление описано для смесей гомологов алкилсульфатов натрия [9] и натриевых мыл [7], а также для смесей разнотипных ПАВ. Наличие двух ТПР обычно выражено тем ярче, чем больше разница в значениях собственных точек Крафта компонентов смеси [6-8]. Полагают, что в этом случае образуются смешанные мицеллы, но ПАВ с более высокой точкой Крафта не сразу полностью вовлекается в них и остается в системе в гидратированном твердом состоянии, пока температура не станет достаточной для окончательного его перехода в мицеллярный раствор. Для изученной нами смеси эта разница точек Крафта компонентов незначительна и две ТПР выражены только при высокой концентрации.

По результатам кондуктометрических измерений построены фазовые диаграммы растворов смесей моноалкилсульфосукцинатов в области точки Крафта (примеры см. на рис. 4). В целом они имеют такой же вид, как и для индивидуальных ПАВ. Восходящая кривая на всех диаграммах представляет собой зависимость растворимости от температуры, направо идет температурная зависимость ККМ. Диаграммы различаются между собой положением точки Крафта. В большинстве случаев она оказывается ниже, чем для индивидуальных сульфосукцинатов.

На диаграмме для эквимольной смеси пунктирной линией нанесена еще одна кривая растворимости. Она построена по значениям кажущихся ТПР и показывает примерное расположение границы, где заканчивается растворение сульфосукцината  $C_{10}$ , вовлекающего в смешанное мицеллообразование менее растворимый гомолог  $C_{12}$ . Однако при более низких концентрациях ПАВ в системе установить положение этой границы не представляется возможным. Область между этими двумя кривыми отвечает равновесию твердого ПАВ, которое еще не вовлечено в смешанные мицеллы, с мицеллярным раствором.

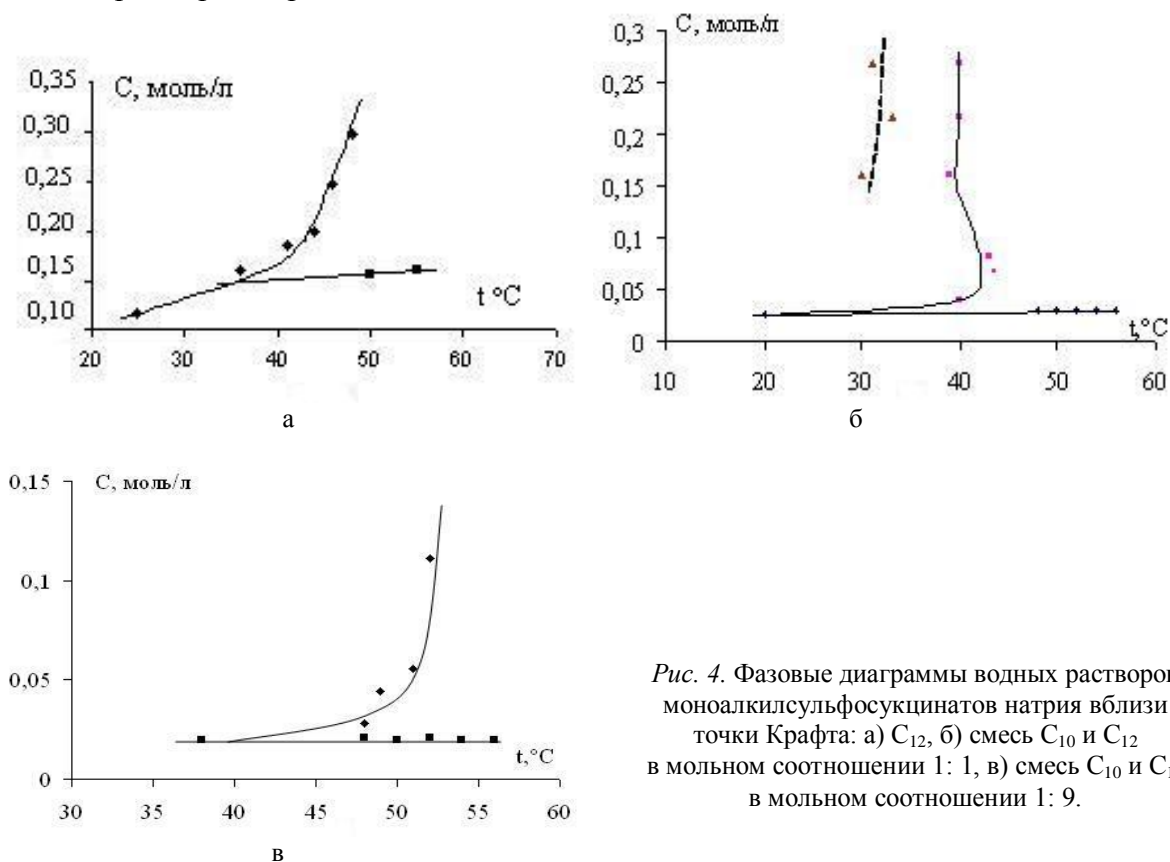


Рис. 4. Фазовые диаграммы водных растворов моноалкилсульфосукцината натрия вблизи точки Крафта: а)  $C_{12}$ , б) смесь  $C_{10}$  и  $C_{12}$  в мольном соотношении 1: 1, в) смесь  $C_{10}$  и  $C_{12}$  в мольном соотношении 1: 9.

На рис. 5 представлена зависимость точки Крафта от состава бинарной смеси сульфосукцината  $C_{10}$  и  $C_{12}$ . Она характеризуется наличием значительного минимума. Наличие минимумов на подобных диаграммах связывают с образованием смешанных мицелл в водных растворах. Аналогичные зависимости получены ранее, например, для смесей, включающих индивидуальные натриевые мыла [8]. При содержании сульфосукцината  $C_{12}$  в смеси 90 мол.% отмечен небольшой максимум точки Крафта. Обычно такие максимумы относят за счет образования соединений, подобно тому, как максимумы на диаграммах плавкости относятся к образованию химических соединений, хотя в рассматриваемой системе вряд ли можно говорить об образовании соединения сульфосукцината  $C_{10}$  и  $C_{12}$ .

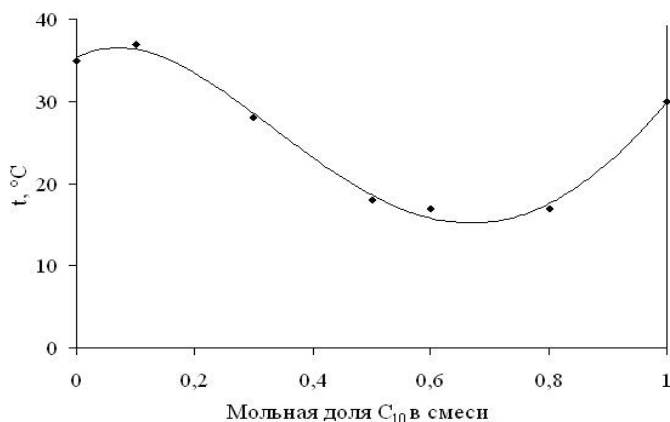


Рис. 5. Зависимость точки Крафта от состава смесей моноалкилсульфосукцината натрия

На основе полученных экспериментальных данных можно указать оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее коллоидную растворимость и получение мицеллярных растворов при более низкой температуре. Минимальные значения точки Крафта достигаются при соотношениях  $C_{10}$  к  $C_{12}$  от 0,6:0,4 до 0,8:0,2, хотя смесь 1:1 дает почти такое же значение точки Крафта – 18°C. Наименьшее значение ККМ в этом интервале соотношений обеспечиваются при меньшем содержании короткоцепочечного гомолога, т.е.  $C_{10}$ . Таким образом, оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее коллоидную растворимость смеси, – от 1:1(0,5:0,5) до 0,6:0,4.

### Заключение

С использованием кондуктометрии изучены коллоидно-химические свойства бинарных смесей анионных ПАВ-гомологов – монодецил- и монододецилсульфосукцинатов натрия. Определены границы коллоидной растворимости – ККМ и точки Крафта смесей при различных соотношениях компонентов. Установлено, что экспериментальные данные ККМ смесей удовлетворительно согласуются с известной зависимостью, даваемой уравнением Ланге и Бека. Зависимость точки Крафта от состава смесей характеризуется наличием значительного минимума, также свидетельствующего о смешанном мицеллообразовании в растворе. Установлено оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее коллоидную растворимость смеси.

### Список литературы

1. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО "Фирма Кламель", 2002. – 768 с.
2. Phenomena in mixed surfactant systems // ACS Symp. Ser. Washington: Am. Chem. Soc., 1986. – V. 311.
3. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1992.
4. Плетнев М.Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи коллоидной химии / Под ред. А.И. Русанова. – СПб.: Химия, 1991. – С. 82.
5. Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications (Stud. Interface Sci., 13)/Ed/ V.B. Fainerman, D. Mobius and R. Miller. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 635 p.
6. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю. Растворимость и точки Крафта бинарных смесей индивидуальных мыл с ацилизетионатами натрия // Коллоид. журн. – 1993. – Т. 55. – № 4. – С. 36.
7. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю. Точки Крафта некоторых смесей на основе индивидуальных натриевых мыл // Коллоид. журн. – 1995. – Т. 57. – № 2. – С. 272.
8. Glukhareva N.A. and Pletnev M.Y. Krafft points of some binary soap-dispersant mixtures // Tenside Surfactants Detergents. – 1996. – V. 33. – № 4. – 315 p.
9. Гермашева И.И. Параметры точки Крафта: методы определения, влияние структуры ПАВ и растворителя, практическое значение // Успехи коллоидной химии / Под ред. А.И. Русанова. – СПб.: Химия, 1991. – С. 82.
10. Гермашева И.И., Бочаров В.В., Вережников В.Н. и др. Способ определения параметров водного раствора ионогенного поверхностно-активного вещества в точке Крафта: А.С. СССР 1061028 // Б.И. – 1983. – № 6. – С. 36.

## THE INVESTIGATION OF THE SURFACTANT BINARY MIXTURES BY THE CONDUCTOMETRIC METHOD

G.V. Prokhorova, N.A. Glukhareva

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia  
E-mail: glukhareva@bsu.edu.ru

Aqueous solutions of binary mixtures of anionic surfactant homologues that are disodium decyl and dodecyl sulfosuccinates have been investigated by the method of conductometry. Dependences of the critical micellar concentration and Krafft points of the mixtures on their composition, phase diagrams of aqueous solutions near Krafft points at different ratios of the components are given. It is found that the mutual decrease of the Krafft point in mixtures is observed comparing to the individual components.

Key words: surfactants, monoalkyl sulfosuccinates, micellization, Krafft point.