

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ АМФОТЕРНЫХ  
И АНИОННЫХ ПАВ**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01. Химия  
очной формы обучения, группы 07001640  
Жежу Марины Валерьевны

Научный руководитель  
к.х.н., доцент  
Глухарева Н.А.

Рецензент  
к.х.н., доцент  
Дробницкая Н.В.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>6</b>
1.1 Общая характеристика, строение и коллоидно-химические свойства амфотерных ПАВ бетаинового типа.....	6
1.2 Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ и ациламидопропилкарбоксібетаинов.....	15
<b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>24</b>
2.1 Объекты исследования.....	24
2.2 Методы исследования.....	25
2.2.1 Определение содержание основного компонента в образцах амфотерных ПАВ .....	25
2.2.2 Определение содержания хлорида натрия в образцах амфотерных ПАВ.....	27
2.2.3 Определение гидродинамического диаметра мицелл амидопропилкарбоксібетаинов.....	28
2.2.4 Построение политерм удельной электропроводности.....	29
2.2.5 Построение изотерм поверхностного натяжения.....	30
<b>3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>31</b>
3.1 Анализ ациламидопропилкарбоксібетаинов.....	31
3.2 Коллоидно-химические характеристики индивидуальных ПАВ.....	36
3.3 Влияние ациламидопропилкарбоксібетаинов на растворимость миридата натрия.....	41
3.4 Влияние амфотерных ПАВ на изменение ККМ в смесях с миридатом натрия.....	45
3.5 Расчет состава смешанных мицелл ациламидопропилкарбоксібетаин-миридат натрия и параметра межмолекулярного взаимодействия ПАВ в мицеллах.....	56
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>62</b>

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....63**

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия различные продукты на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) находят все более широкое применение. Они используются в таких отраслях промышленности как теплоэнергетика, строительство, нефтедобыча, металлургия, пищевая, бумажная, лакокрасочная промышленности, а также медицина. Большой интерес вызывают цвиттер-ионные ПАВ, в частности ациламинопропилкарбоксиветаины, которые отличаются хорошей совместимостью с ПАВ других типов, бактерицидным действием, высокой моющей способностью, способностью образовывать и стабилизировать пену, дерматологической мягкостью и возможностью использования натуральных жиров в качестве исходного сырья для их получения [1]. Благодаря своим свойствам ациламинопропилкарбоксиветаины используют в косметике в составах дезодорирующих препаратов, шампуней и детских моющих средств. В рецептурах карбоксиветаины встречаются как соПАВ, при этом составы на основе мыл встречаются редко. Публикации, посвященные изучению коллоидно-химических свойств смесей ациламинопропилкарбоксиветаинов с мылами, единичны.

Цель данной работы заключается в исследовании коллоидно-химических свойств смесей индивидуального натриевого мыла с амфотерными ПАВ типа ациламинопропилкарбоксиветаинов в водных растворах. В задачи исследования входило:

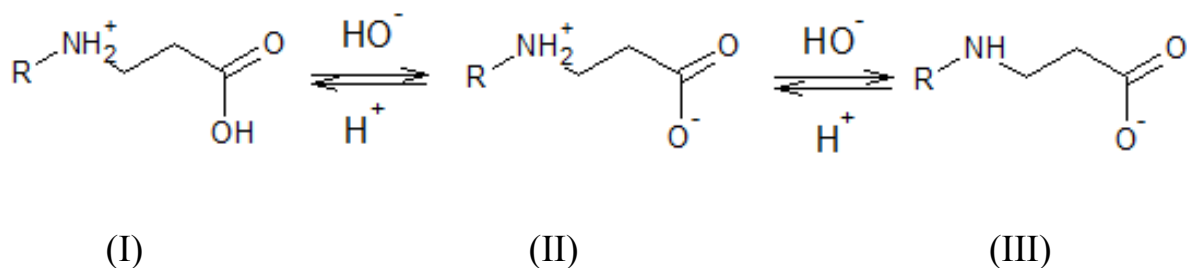
- провести анализ образцов ациламинопропилкарбоксиветаинов;
- методом динамического светорассеяния определить размер мицелл амфотерных ПАВ;
- кондуктометрическим методом определить температурные границы коллоидной растворимости смесей миристата натрия с ациламинопропилкарбоксиветаинами;

- по изотермам поверхностного натяжения водных растворов определить значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) смешанных систем, включающих мирилат натрия и амфотерные ПАВ;
- по зависимости ККМ от состава смесей рассчитать состав смешанных мицелл и оценить значение параметра межмолекулярного взаимодействия ПАВ в мицеллах.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

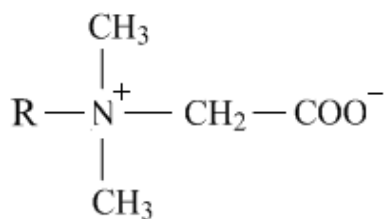
### 1.1 Общая характеристика, строение и коллоидно-химические свойства амфотерных ПАВ бетаинового типа

В зависимости от природы полярной группы и её способности к диссоциации на ионы различают: анионные, катионные, неионогенные (т.е. не диссоциирующие на ионы) и амфотерные ПАВ. К амфотерным ПАВ относят амфифильные молекулы, функциональная группа которых способна нести и отрицательный, и положительный заряд. В качестве примера можно рассмотреть производные  $\beta$ -аланина, поведение молекул которого зависит от pH среды и может быть схематически представлено в виде следующих равновесий:

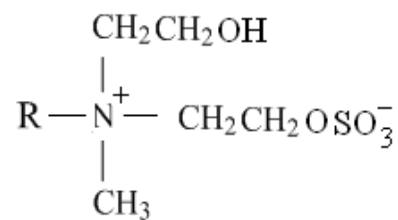


Структуру (I) молекула приобретает в кислой среде и проявляет свойства катионного ПАВ, структуру (II) – в изоэлектрической точке, структуру (III) – в щелочной среде и проявляет свойства анионного ПАВ [2].

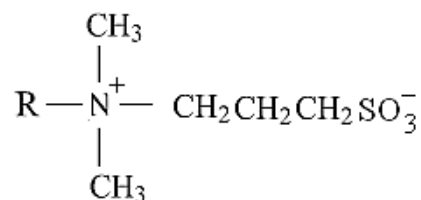
Другую группу амфотерных ПАВ представляют цвиттер-ионные ПАВ, которые существуют в виде частиц, несущих и положительный, и отрицательный заряд в широком интервале pH. Молекулы типичных цвиттер-ионных ПАВ включают четвертичную аммониевую (бетаиновую) структуру и такой вид ПАВ называют ПАВ бетаинового типа [1-3]. В зависимости от отрицательно заряженной функциональной группы существуют различные производные бетаинов: карбоксибетаины (IV), сульфатобетаины (V), сульфобетаины (VI) [2].



(IV)



(V)

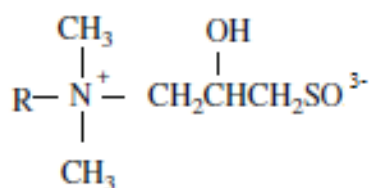


(VI)

Физические свойства алкилкарбоксиветаинов описаны в работах [3-7]. Они гигроскопичны, легко растворимы в воде, метаноле, этаноле, малорастворимы в ацетоне, диоксане, нерастворимы в неполярных растворителях, кроме додецилбетаина, который растворим в бензоле.

Исследования н-октилбетаина в работе [8] показали, что в чистой воде он существует как цвиттер-ион. Молекулы н-октилбетаина не несут результирующего заряда в чистой воде, хотя их дипольные моменты значительно высокие. В области  $\text{pH} > 5$  молекулы электронейтральны подобно неионогенным ПАВ.

Авторы статьи [9] исследовали алкилкарбоксиветаин (IV) и алкилгидроксисульфобетаин (VII), на основе ненасыщенной (VIII) и насыщенной длинноцепочечной жирной кислоты  $\text{C}_{18}$ , структура которых была установлена методами ИК и  $^1\text{H}$ -ЯМР – спектроскопии.



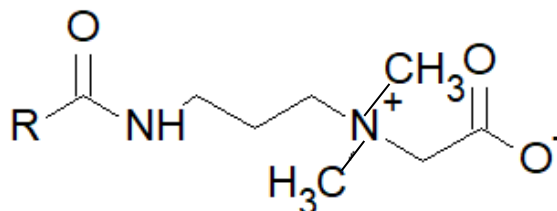
(VII)



(VIII)

Точка Крафта для алкилкарбоксиветина и алкилгидроксиветина на основе ненасыщенной  $C_{18}$  оказалась ниже  $0^{\circ}\text{C}$ , а изоэлектрическая точка была при рН 8,2 и 8,0 соответственно. С целью исследования поверхностной активности были сняты изотермы поверхностного натяжения бетайнов при рН 4,0, 6,5 и 10,0 при  $50^{\circ}\text{C}$ . Результаты показали, что двойная связь в гидрофобном хвосте бетайнов на основе ненасыщенной  $C_{18}$  приводит к более высокому значению ККМ. Несмотря на более высокие значения ККМ для ненасыщенных бетайнов, у них низкая температура Крафта, что обуславливает их более широкое применение. Также установлено, что с ростом рН увеличиваются и значения ККМ бетайнов. Однако в целом, влияние рН на эффективность для всех четырех бетайнов не столь выражено.

Широкое распространение получили ациламинопропилкарбоксиветины (IX). Благодаря их коллоидно-химическим и приемлемым потребительским свойствам их используют в самых различных продуктах [1-5].



(IX)



Для синтеза ациламинопропилкарбоксиветаинов в качестве исходного сырья используют различные жирные кислоты, а также масло (кокосовое масло, гидрогенизированное пальмоядровое масло). В случае использования масла состав целевого продукта будет определяться жирнокислотным составом исходного масла. Выбор исходного сырья зависит от его доступности и желаемыми свойствами целевого ПАВ бетаинового типа.

Ациламинопропилкарбоксиветаины получают в две стадии [6]. На первой стадии диметиламинопропиламин (ДМАПА) реагирует с жирными кислотами, эфирами кислот или натуральным жиром с получением амидоамина.

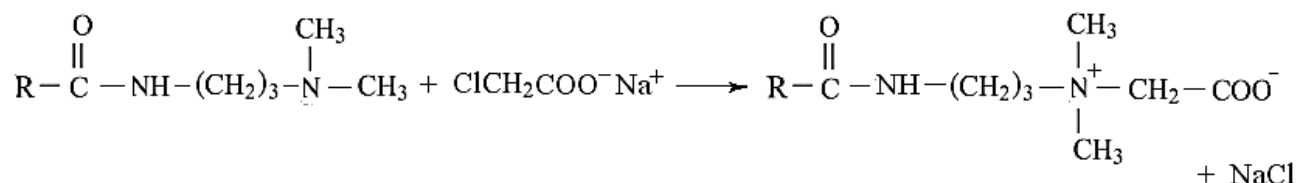


Для реакции используется избыток ДМАПА для более полной конверсии исходных кислот, мольное соотношение кислоты: ДМАПА 1:1,2 – 1:1,5. После реакции избыток амина отгоняют из полученного амидоамина до его концентрации ~ 0,05%.

При использовании жира как исходного гидрофобного сырья в качестве побочного продукта образуется глицерин. Так как при дальнейшем применении в большинстве случаев он не показывает негативного эффекта, а иногда его присутствие в конечной рецептуре может быть даже желательным, его можно не удалять из смеси. Содержание глицерина 2–3% в коммерческих продуктах, представляющих водные растворы карбоксиветаина, считается нормальным. Частично глицерин может быть удален из промежуточного амидоамина при фазовом разделении, в этом случае получают растворы бетаина с низким содержанием глицерина – около 1%.

Амидоамины, полученные на первой стадии содержат также небольшое количество свободных неамидированных жирных кислот, которые попадают в конечный продукт.

Вторая стадия в синтезе карбоксибетаинов – карбоксиметилирование хлорацетатом натрия или хлоруксусной кислотой в водной среде.



Реакция ациламидамина с монохлорацетатом натрия непосредственно приводит к карбоксибетаину, который получается в виде 30%-ного водного раствора. Хлорид натрия образуется как побочный продукт и содержится в количестве ~5%. В процессе карбоксиметилирования хлоруксусная кислота, помимо реакции по третичному атому азота, может также гидролизироваться до гликолевой кислоты. Содержание гликолевой кислоты в конечном продукте может достигать 1%, но обычно оно существенно ниже (~0.1%).

Усовершенствования технологии производства карбоксибетаинов с целью получения более чистого продукта, т.е. снижения содержания примесей, а также уменьшения содержания воды, т.е. концентрирования продукта, в основном относятся к стадии карбоксиметилирования.

В процессе карбоксиметилирования значительно снижается рН, так как расходуется амин. Соответственно уменьшается скорость реакции, так как свободный амин уходит из реакционной смеси не только за счет карбоксиметилирования, но и вследствие протонирования. Поддержанием щелочного значения рН на протяжении карбоксиметилирования реакция может быть проведена более быстро и более полно, что приводит к уменьшению содержания амидамина в конечном продукте (<0.3%) [6-7]. Хлоруксусная кислота и дихлоруксусная кислота, содержащаяся в ней в небольшом количестве, являются нежелательными примесями в бетаине. Хлоруксусная кислота расходуется практически полностью в мягких условиях карбоксиметилирования, тогда как дихлоруксусная кислота почти не реагирует при этих условиях. Для уменьшения содержания остаточных

хлоруксусных кислот в продукте карбоксиметилирование проводят в щелочной среде либо обрабатывают реакционную смесь после реакции аммиаком. Кроме того, моно- и дихлоруксусная кислоты могут быть просто гидролизваны обработкой при повышенной температуре ( $120^{\circ}\text{C}$ ). Указанными методами можно получать специальные чистые продукты с содержанием монохлоруксусной кислоты  $<5\text{ppm}$  и дихлоруксусной кислоты  $<10\text{ppm}$  [7].

Для получения ациламинопропилкарбоксибетаинов на основе длинноцепочечных жирных кислот ( $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{22}$ ,  $\text{C}_{24}$ ) [10] первую стадию синтеза, т.е. реакцию с ДМАПА, проводили при мольном соотношении 1:1,5. Реакционную смесь перемешивали при температуре  $155\text{-}160^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 10 часов, отгоняя воду, образующуюся в реакции. В качестве катализатора использовали NaF. После процесса амидирования промежуточный продукт промывали смесью воды с ацетоном для удаления катализатора и непрореагировавших компонентов. Выделенный амидамин смешивали с хлорацетатом натрия в мольном соотношении 1:1,25 в водно-спиртовом растворе (1:5 по объему). Смесь кипятили около 12 часов с обратным холодильником при  $79^{\circ}\text{C}$ . Конечный продукт, выделенный из реакционной смеси, очищали.

Синтез и исследование влияния длины гидрофобного радикала на мицеллообразование ациламинопропилкарбоксибетаинов на основе длинноцепочечных жирных кислот проведено авторами в работе [11]. Они синтезировали бетаины на основе стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и изостеариновой кислот. ПАВ содержали гидрофобный хвост  $\text{C}_{18}$  с разной степенью ненасыщенности и разветвления. Структура карбоксибетаинов была подтверждена методами масс-, ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии. Полученные продукты подвергли дополнительной очистке от хлорида натрия. Оказалось, что ациламинопропилкарбоксибетаин на основе стеариновой кислоты (СтАПБ) обладает низкой растворимостью при комнатной температуре и имеет температуру Крафта  $50^{\circ}\text{C}$ .

Ациламинопропилкарбоксиветин на основе изостеариновой кислоты (ИзАПБ) оказался водонерастворимым во всем доступном интервале температур при атмосферном давлении, а также не растворимым в этаноле, декане и толуоле, и растворим только в метаноле. Ациламинопропилкарбоксиветины на основе олеиновой (ОлАПБ), линолевой (ЛиАПБ) и линоленовой (ЛинАПБ) кислот хорошо растворимы в воде при комнатной температуре. С использованием метода малоуглового нейтронного рассеивания были обнаружены сильно вытянутые гибкие червеобразные мицеллы для ОлАПБ в водном растворе. С увеличением числа двойных связей в гидрофобной цепи в ЛиАПБ и ЛинАПБ возрастала растворимость в воде и происходило изменение формы мицелл от червеобразных до стержнеобразных.

Способность ациламинопропилкарбоксиветин стабилизировать прямые эмульсии «масло в воде» описана в работе [12]. В качестве стабилизатора эмульсии использована смесь наночастиц коллоидного силикагеля, обладающего гидрофильными свойствами и каприламинопропилкарбоксиветина, с высоким значением гидрофильно-липофильного баланса. Наночастицы коллоидного силикагеля и молекулы ПАВ проявляют синергизм в стабилизации высокодисперсных эмульсий (рис. 1.1.).

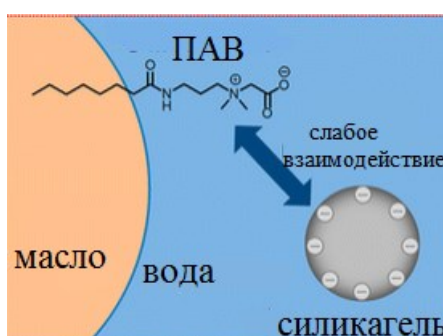


Рис. 1.1. Схема стабилизации прямой эмульсии смесью ациламинопропилкарбоксиветина и наночастицами силикагеля

Стабилизированные наночастицами и карбоксибетаинами эмульсии обладают повышенной устойчивостью к коалесценции по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только наночастицами силикагеля. Гидрофильные молекулы ПАВ обладают низким сродством к отрицательно заряженным частицам силикагеля, а также высоким значением ККМ, вследствие чего ПАВ предпочтительно адсорбируется на границе масло-вода и понижает межфазное поверхностное натяжение.

В рецептуры моющих средств вводят не индивидуальный ациламинопропилкарбоксибетаин, а полученный из смеси кислот пальмового или кокосового масла. Наиболее распространенным является кокаминопропилкарбоксибетаин (КАПБ) (название согласно номенклатуре INCI\* – cocamidopropyl betaine), в структуре которых  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  – ацил кислот кокосового масла (табл. 1.2.).

Таблица 1.2.

## Жирнокислотный состав кокосового масла [4]

Количество атомов углерода в молекуле кислоты	Массовая доля, %
C <sub>8</sub>	≤10
C <sub>10</sub>	≤10
C <sub>12</sub>	47-60
C <sub>14</sub>	17-25
C <sub>16</sub>	7-14
C <sub>18</sub>	7-14

---

\* Международная номенклатура косметических ингредиентов

Присутствие технологических примесей в продукте синтеза влияет на его основные коллоидно-химические свойства. Одним из таких компонентов является хлорид натрия. Эксперименты показали, что влияние хлорида натрия на свойства водных растворов кокамидопропилбетаинов отличается от описанного для катионных и анионных ПАВ. Значение ККМ КАПБ увеличивается, а высота столба пены уменьшается с увеличением концентрации хлорида натрия [13].

В работе [14] представлен экспериментально-теоретический подход к описанию механизма адсорбции анионного, катионного и цвиттер-ионного ПАВ, а именно, додецилсульфата натрия (ДДС), додецилтриметиламмоний бромида (ДТАБ) и кокамидопропилкарбоксібетаина (КАПБ), на поверхности кальцита из водного раствора. С помощью теории функционала плотности было рассчитано распределение электростатического потенциала в молекулах/ионах ПАВ (рис.1.2.), которые демонстрируют различия в электронном строении исследуемых ПАВ.

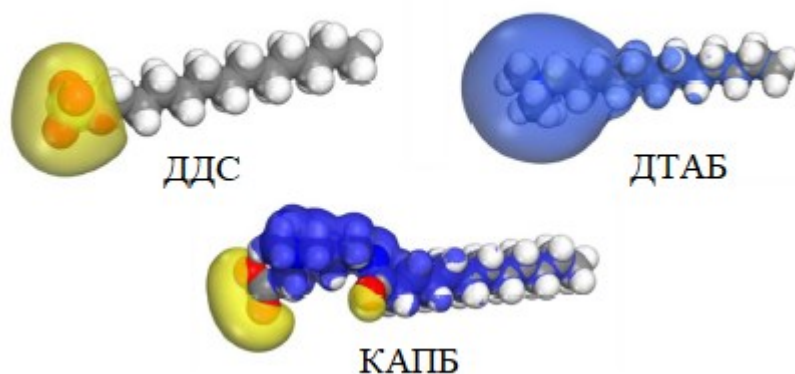


Рис.1.2. Карта распределения электростатического потенциала исследуемых ПАВ. Желтые зоны указывают на отрицательный заряд, а синие – на положительный

В додецилсульфатном анионе отрицательный заряд практически полностью сосредоточен на концевой полярной группе, что соответствует традиционному взгляду на строение ПАВ – незаряженный «хвост» и

заряженная «голова». Однако расчеты показали, что в катионе ДТПБ положительный заряд диффузно распределен по атомам углерода, окружающим азот, в том числе и частично на углеводородную цепь. Более тщательное рассмотрение структуры КАПБ на основе расчётов показало чередование положительно и отрицательно заряженных зон, распределенных по полярной части молекулы (см. рис.1.2.).

## **1.2 Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ и ациламинопропилкарбоксиветаинов**

Кокаминопропилбетаин обычно используется не как основной компонент, а как соПАВ. Опубликован ряд работ по изучению коллоидно-химических свойств бинарных смесей КАПБ с анионными ПАВ. В работе [15] представлены изотермы поверхностного натяжения смеси КАПБ и додецилсульфата натрия (ДДС), а также изучена кинетика адсорбция смеси.

Измерением поверхностного натяжения при разных значениях pH смеси КАПБ и ДДС в молярном соотношении 15:85 и суммарной концентрацией ПАВ в смеси 0,01 ммоль/л выявлен переход КАПБ из цвиттер-ионной формы к катионной. Был установлен рост значений ККМ с увеличением мольной доли ДДС в смеси. Авторами были определены геометрические параметры молекулы бетаина и рассчитаны следующие свойства адсорбционного слоя смеси исследуемых ПАВ при их различных соотношения: поверхностный электрический потенциал, поверхностная дилатационная упругость, характеристики слоя Штерна. На основании результатов экспериментов авторы предлагают следующую схему строения заполненного адсорбционного слоя (рис.1.3.).

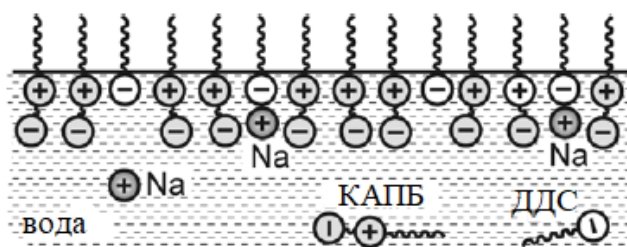


Рис.1.3. Адсорбционный слой, состоящий из бетаиновых цвиттер-ионов, ДДС и связанными с отрицательно заряженными головными группами ДДС противоионов  $\text{Na}^+$

Изучение смешанных мицелл КАПБ и ДДС методами статического и динамического светорассеяния представлено в работе [16]. При суммарной концентрации ПАВ в смеси 10 ммоль/л и содержании КАПБ в смеси 0,8 мольных долей происходит переход мицелл из сферической формы в стержнеобразную. Для сравнения, подобный переход для индивидуального ДДС происходит при концентрации 250 ммоль/л, а для индивидуального КАПБ – при концентрации выше 500 ммоль/л. Переход к стержнеобразным мицеллам сопровождается увеличением вязкости раствора. Аналогично был проведен параллельный эксперимент со смесью КАПБ и додецилтриэтоксисульфатом натрия. Переход мицелл от сферической формы к стержнеобразной для этой смеси происходит при суммарной концентрации ПАВ выше 40 ммоль/л. Авторы объясняют это большим размером головной группы додецилтриэтоксисульфата натрия за счет содержания дополнительных этоксигрупп по сравнению с ДДС. В результате, как и ожидалось, средняя площадь на молекулу в смешанных мицеллах с додецилтриэтоксисульфатом натрия оказалась больше, что приводит к меньшему радиусу кривизны мицелл и менее благоприятствует переходу к стержнеобразным мицеллам.

Изучение влияния мицеллярной смеси ДДС и КАПБ на кинетику образования газовых гидратов чистого метана и системы метан-азот, состоящей из 30% метана и 70% азота, проведено в работе [17]. Данное



исследование впервые доказало, что присутствие мицелл ПАВ ускоряет образование газовых гидратов. Смеси ПАВ готовили в различных объемных соотношениях ДДС:КАПБ. Присутствие мицелл подтверждали методом динамического светорассеяния.

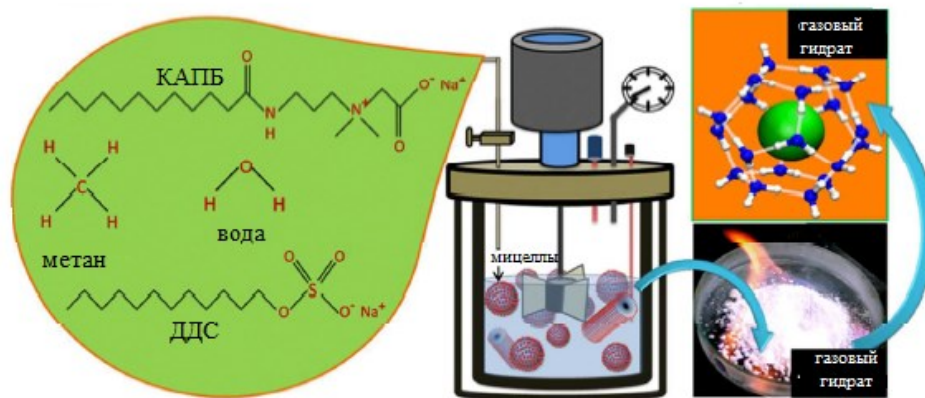


Рис. 1.4. Схема образования газовых гидратов в мицеллярном растворе ПАВ

В ходе эксперимента, были установлены температура и давление образования гидратов метана, равные 275 К и 5,0 МПа соответственно, а для гидратов газовой системы метан-азот – 275,15 К и 3,5 МПа соответственно. По результатам исследования было установлено, что растворимость метана в мицеллярном растворе смеси ДДС-КАПБ при их соотношении 7:3, выше, чем в чистой воде и чем домицеллярном растворе ПАВ.

Авторами статьи [18] успешно разработана вязкоупругая система на основе смеси, которая включает 30 % КАПБ и ДДС, а также наночастицы силикагеля. При сравнении реологических свойств растворов индивидуального ДДС и смеси ДДС-КАПБ, было установлено, что хорошие реологические свойства бинарная система ДДС-КАПБ показывает при более низких концентрациях, чем индивидуальный ДДС. Для обнаружения области системы КАПБ-ДДС, в которой она ведет себя как гель, были построены фазовые диаграммы. Показано, что при включении в систему наночастиц силикагеля увеличивается её вязкость и термическая устойчивость.

В работе [19] исследованы смешанные системы ПАВ на основе лаурилсаркозината натрия (ЛС) и КАПБ. Была изучена зависимость реологического поведения системы от массовой доли компонентов в смеси и от рН. Вязкость мицеллярной системы ЛС-КАПБ с массовым содержанием компонентов от 4:8 до 9:3 возрастает до максимальных значений и затем снижается по мере того, как возрастает рН мицеллярного раствора с 4,0 до 5,6. Был сделан вывод, что рН и соотношение масс компонентов в системе играет важную роль в формировании вязкоупругих червеобразных мицелл. Максимальная вязкость смеси КАПБ-ЛС достигает 5500 мПа·с при соотношении компонентов 8:4 и при рН=5,10. Было предположено, что оптимальное значение рН для КАПБ и ЛС для образования червеобразных мицелл должно быть близко к изоэлектрической точки системы КАПБ-ЛС. Структура червеобразных мицелл была подтверждена методом криоэлектронной микроскопии.

Бинарные системы КАПБ и лаурилэтоксисульфата натрия (SLES) исследованы авторами работы [20]. Сочетанием методов динамического светорассеяния и спектроскопией комбинационного рассеяния изучали форму мицелл, микрореологию мицеллярной бинарной смеси, а также влияние NaCl на вязкость. Совместное использование методов показало уменьшение вязкости системы при высоких концентрациях (более 250 ммоль/л) NaCl, вследствие перехода мицелл в цилиндрическую форму.

В последних публикациях, посвященных ПАВ, большое внимание уделяется тройным смесям. Например, в статье [21] рассмотрена система ПАВ, состоящая из SLES, КАПБ и октановой кислоты. Для исследуемой системы был установлен синергетический рост гигантских червеобразных мицелл. Изучено влияние октановой кислоты на реологические свойства и фазовое поведение системы при молярном соотношении КАПБ-SLES 7:3. При содержании октановой кислоты в тройной системе в количестве 18 ммоль/л нулевая сдвиговая вязкость увеличивается на четыре порядка по сравнению с нулевой сдвиговой вязкостью раствора бинарной системы

КАПБ-SLES. Методом оптической микроскопии в режиме поляризации рассеянного света доказано, что в тройных растворах с содержанием октановой кислоты до 25 ммоль/л не происходит переход от изотропного мицеллярного раствора к жидкокристаллической фазе. Было показано, что исследованные тройные мицеллярные системы являются вязкоупругими и подчиняются вязкоупругой модели Максвелла в широком диапазоне скоростей сдвига. Методом криоэлектронной микроскопии было выявлено сложное фазовое состояние червеобразных мицелл (рис. 1.5.).

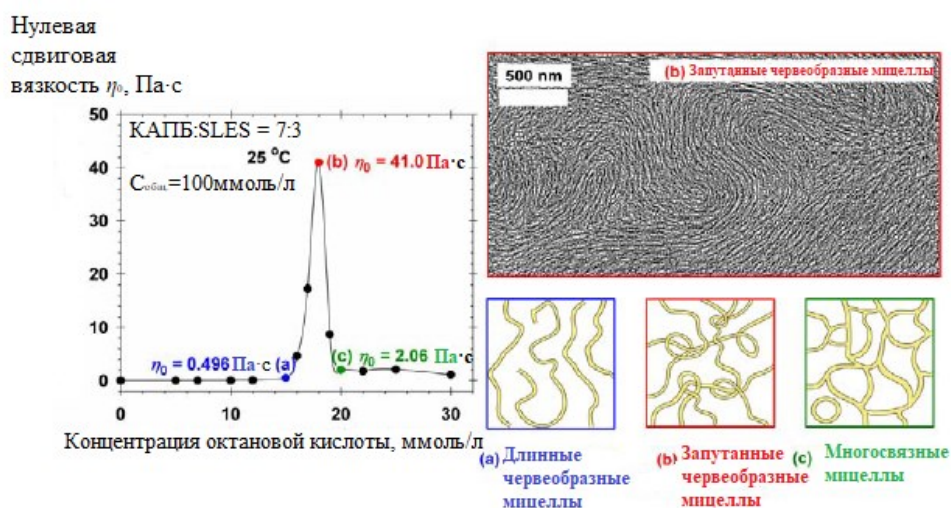


Рис. 1.5. Зависимость нулевой сдвиговой вязкости от концентрации октановой кислоты в системе с изображением фазового состояния мицелл

Показано влияние состава мицелл на их молекулярную упаковку, а также на образование червеобразных мицелл, что приводит к изменениям реологических свойств.

Аналогичное исследование проведено авторами [22] для тройной системы, состоящей из КАПБ, SLES и додекановой кислоты. Было установлено похожее влияние додекановой кислоты на реологию и микроструктуру системы при молярном соотношении КАПБ-SLES 4:1. и показано изменение формы мицелл из червеобразных в сферические (рис. 1.6.).

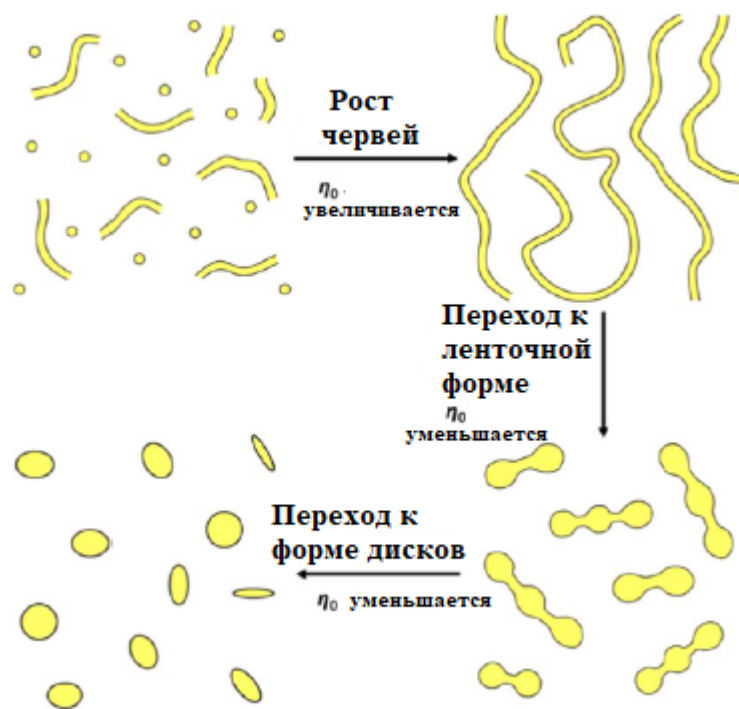


Рис. 1.6. Схематическое изображение изменения микроструктуры мицеллярного раствора, включающего 80 ммоль/л КАПБ, 20 ммоль/л SLES и различную концентрацию додекановой кислоты

Растворимость насыщенных жирных кислот от  $C_{10}$  до  $C_{18}$  в мицеллярных растворах КАПБ и SLES при температурах от 25 до 40 °С изучена в работе [23]. Результаты эксперимента показали, что с ростом мольной доли жирных кислот в смешанных мицеллах увеличивается равновесная концентрация диссоциированной формы  $C_nH_{2n-1}COO^-$  в равновесной водной фазе. Теоретически, предел растворимости объясняется кристаллизацией жирных кислот, когда концентрация их мономеров достигает предела растворимости кислоты в чистой воде. Теоретически предел растворимости прямо пропорционален концентрации смеси ПАВ (КАПБ+SLES). Известно, что в идеальном случае должна наблюдаться линейная зависимость предела растворимости от длины цепи кислоты. Однако для кислот  $C_{10}$  и  $C_{12}$  наблюдается отклонение от линейности. Отклонение от линейности объясняют образованием неидеальной смеси из-за несоответствия длин цепи ПАВ и кислоты, в то время, как кислоты  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  и

$C_{18}$  образуют идеальные смеси с мицеллами КАПБ и SLES. Авторы статьи также предложили подход, альтернативный методу Рубина и методу Розена, по определению параметра межмолекулярного взаимодействия компонентов в смешанных мицеллах, которые основаны на зависимости ККМ от мольной доли ПАВ в смешанных растворах. Новый подход можно применять к системам ПАВ с концентрацией много выше ККМ в отличие от упомянутых методов, в которых предполагаются низкие концентрации, близкие ККМ. Новый подход также применим к сложным ПАВ, таким как КАПБ, которые включают компоненты с различными длинами цепи. С использованием рассчитанных значений термодинамических параметров системы построены фазовые диаграммы для бинарных смесей SLES-лауриновая кислота и КАПБ-лауриновая кислота. Диаграмма состоит из четырех областей: смешанные мицеллы (рис. 1.7.), сосуществующие мицеллы и кристаллы, кристаллы, молекулярный раствор.

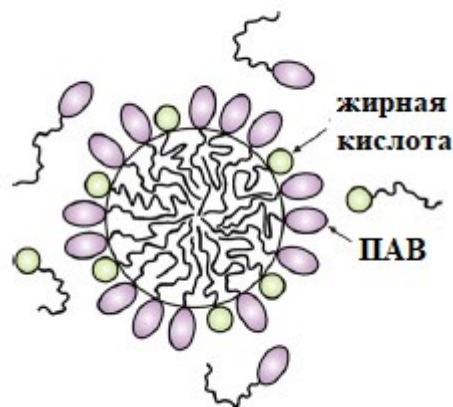


Рис.1.7. Схематическое изображение смешанной мицеллы, состоящей из молекул ПАВ и жирных кислот, которые находятся в равновесии с молекулами в водной фазе

Получены уравнения для границ раздела фазовых областей. Результаты могут способствовать пониманию и прогнозированию фазового поведения смешанных мицеллярных растворов, содержащих поверхностно-активное

вещество и амфифилы с ограниченной растворимостью, в частности, жирные кислоты, спирты, карбоксилат натрия и т. д.

Тройные системы, состоящие из КАПБ, SLES и жирных кислот  $C_{12}$ - $C_{16}$  рассмотрены также в работе [24]. Эксперимент направлен на изучение влияния жирных кислот, pH и присутствия глицерина в водном растворе на поверхностное натяжение, поверхностный дилатационный модуль, трение пены, и плотность пузырьков в пене. Концентрации SLES и КАПБ оставались постоянными 10 и 5 ммоль/л, соответственно. При содержании миристиновой кислоты ( $C_{14}$ )  $< 0,06$  ммоль/л увеличивается поверхностное натяжение раствора до 50 мН/м, однако остальные свойства не изменяются. При содержании миристиновой кислоты  $> 0,11$  ммоль/л происходит снижение поверхностного натяжения от 29 до 22 ммоль/л, увеличение поверхностного дилатационного модуля, уменьшение среднего размера пузырьков в пене, а также сильное увеличение трения внутри пены. Для всех изученных систем при pH выше переходного значения происходит резкое увеличение поверхностного натяжения, уменьшение дилатационного модуля, что приводит к снижению вязкости внутри пены. Переходное значение pH варьируется от 8 до 11 единиц и увеличивается с длиной цепи жирных кислот. Основное влияние глицерина заключается в уменьшении переходного pH, не влияя существенно на основные свойства системы. Содержание  $C_{14}$  в тройных смесях служит причиной фазового перехода на поверхности, что приводит к образованию конденсационной фазы в адсорбционном слое (рис.1.8.). Этот переход происходит при содержании  $C_{14}$  30% мольных.

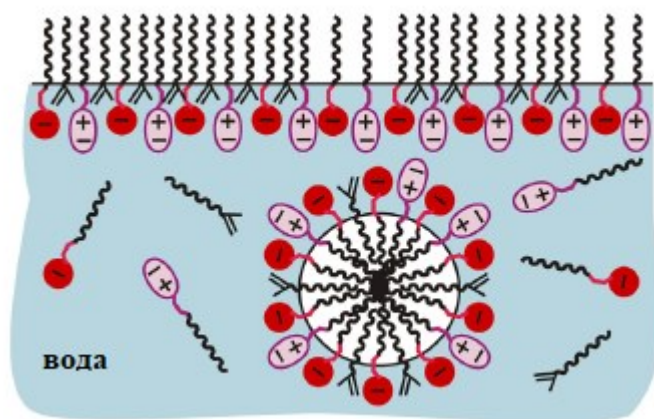


Рис. 1.8. Схематическое изображение структуры адсорбционного слоя в присутствии миристиновой кислоты в тройной системе КАПБ-SLES-C<sub>14</sub>.

В работе [25] была использована тройная смесь, состоящей из КАПБ, SLES и жирной кислоты, для изучения пенообразования. Изменяя содержание компонентов в системе, авторы изучали её поверхностные свойства, которые влияют на динамические свойства пены, в частности, трение внутри пены, утончение пенной пленки, созревание Оствальда и другие. Выбранная система поверхностно-активных веществ имеет ряд преимуществ в изучении динамических свойств пены, так как она проявляет Ньютонское поведение, а также возможно регулировать вязкость добавлением глицерина. Был обнаружен высокий поверхностный дилатационный модуль в присутствии жирных кислот, что объяснили образованием поверхностной конденсированной фазы жирной кислоты в адсорбционном слое. Сделан вывод, что динамические поверхностные свойства растворов, например, дилатационный модуль, сильно зависят от присутствия жирных кислот и длины её углеводородной цепи. Показаны результаты зависимости свойств раствора от состава тройной смеси ПАВ.

Смеси, состоящие из ациламинопропилкарбоксиветина и мыла, изучены мало, хотя экономически и экологически они весьма перспективны. Публикации, посвященные изучению коллоидно-химических свойств смесей ациламинопропилкарбоксиветина с мылами единичны.

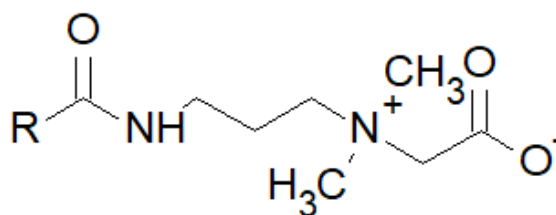


## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

Для изучения были выбраны:

- индивидуальное натриевое мыло – миристетат натрия  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$ ;
- амфотерные ПАВ



- миристоиламидопропилкарбоксибетаин (МАПБ)



- лауроиламидопропилкарбоксибетаин (ЛАПБ)



- кокаמידопропилкарбоксибетаин (КАПБ)

R – радикал кокосовой фракции.

Для получения индивидуального натриевого мыла использовали миристиновую кислоту марки «ч». Её дважды перекристаллизовывали из этилового спирта. Натриевую соль миристиновой кислоты получали нейтрализацией водным раствором NaOH с концентрацией 1 моль/л, приготовленный на дважды дистиллированной воде. Мыло готовили непосредственно перед измерениями. Во избежание гидролиза мыла разбавление производили раствором 0,01M NaOH. Далее все растворы готовили на «фоне» 0,01M NaOH.

Образцы МАПБ и ЛАПБ были синтезированы и предоставлены лабораторией органической химии инновационного центра «Бирюч» ОАО «ЭФКО» в виде водного раствора, содержащего помимо основного вещества



технологические примеси, такие как хлорацетат натрия, хлорид натрия, следы N,N-диметил-1,3-диаминпропана. Образец использовали без дополнительной очистки.

Образец КАПБ произведен фирмой Zschimmer&Schwarz Italiana в виде концентрированного водного раствора. Данные из сертификата анализа от производителя представлены в табл.2.1.

Таблица 2.1.

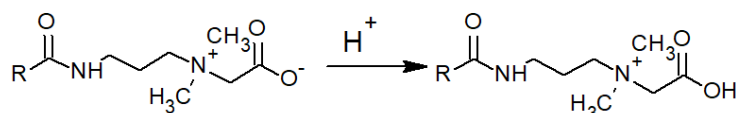
Характеристика КАПБ от производителя Zschimmer&amp;Schwarz Italiana

Показатели	Единицы измерения	Результаты
Внешний вид при 20°C	визуально	Прозрачная жидкость
pH 2% раствора	-	4,32
Остаток сухого вещества	%	44,62
Содержание хлорида натрия	%	7,52

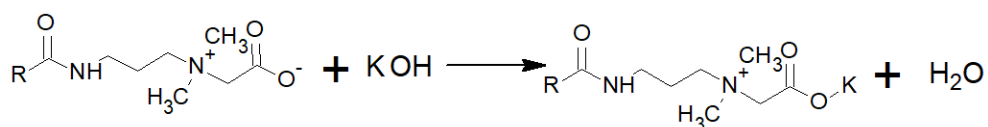
## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Определение содержание основного компонента в образцах амфотерных ПАВ

Содержание активного компонента в образце определяли по международному стандарту EN 13270:2001 [26]. Метод заключается в обратном титровании в системе изопропанол–изобутилметилкетон образца амидопропилбетаина стандартизированным по янтарной кислоте спиртовым раствором гидроксида калия. К навеске ПАВ добавляли 10 мл раствора соляной кислоты в изопропиловом спирте для перевода компонента в протонированную форму.



Затем добавляли 50 мл изобутилметилкетона и титровали спиртовым раствором щелочи. При титровании щелочью сначала титруется избыток соляной кислоты, затем ПАВ.



Приборы и реактивы:

- рН-метр рН-150МИ с комбинированным электродом ЭСК-10603
- бюретка на 25 мл
- стакан на 100 мл
- пипетка на 10 мл
- цилиндр на 100 мл
- раствор HCl 0,1 н в изопропиловом спирте
- стандартный раствор 0,0720 н KOH в этиловом спирте
- изобутилметилкетон

Для приготовления стандартного раствора KOH в этиловом спирте на технических весах взвесили навеску KOH марки «чда». Навеску перенесли в мерную колбу на 1000 мл, довели до метки этиловым спиртом. Раствор выдерживали в течение недели, затем отфильтровали. Стандартизацию проводили титрованием янтарной кислоты, предварительно перекристаллизованной из воды и высушенной до постоянной массы, по отдельным навескам в присутствии фенолфталеина.

Титрование раствора ПАВ с избытком соляной кислоты осуществляли до второй точки перегиба. Массовую долю активного компонента  $\omega$  (%) вычисляли по формуле:

$$\omega = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – объем 0,1н раствора КОН, пошедший на титрование до второй и до первой точки перегиба, соответственно, мл,

$M$  – молярная масса ПАВ, г/моль

$C$  – концентрация раствора гидроксида калия, моль/л

$m$  – масса навески исследуемого образца, г.

### 2.2.2 Определение содержания хлорида натрия в образцах амфотерных ПАВ

*Кондуктометрическое определение.*

Содержание NaCl в образцах амфотерных ПАВ определяли согласно работе [27]. Метод основан на зависимости удельной электропроводности растворов амфотерных ПАВ от концентрации в области существенно ниже ККМ при рН 5,5 (изоэлектрическая точка ациламинопропил-карбоксибетаинов).

В стакане на 100 мл готовили 0,1 % водный раствор ациламинопропилкарбоксибетаина объемом 70 мл. Растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Затем измеряли рН приготовленного раствора. При необходимости доводили рН до 5,5, добавляя по каплям 0,01М HCl или 0,01 М NaOH, также приготовленные на дважды дистиллированной воде. С помощью кондуктометра SevenEasy S30, Mettler Toledo проводили измерения электропроводности чистой воды, затем электропроводность приготовленного раствора карбоксибетаина. Продолжали измерять удельную электропроводность, каждый раз отбирая пипеткой 10 мл раствора и доливая столько же воды. Разбавление проводили до тех пор, пока удельная электропроводность не уменьшалась до 3 мкСм/см. После окончания измерений строили зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора.

*Определение хлорида натрия по остатку после термической обработки.*

Определение содержания хлорида натрия в образцах амфотерных ПАВ также было проведено по остатку после термической обработки навески образцов в муфельной печи при температуре ниже температуры плавления хлорида натрия. Точную навеску массой 5 г поместили в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, затем помещали в муфельную печь Phoenix SEM Microwave Furnace и подвергали термической обработке при 750 °С в течение четырех часов со скоростью подъема температуры 75<sup>0</sup>С/час. Испытание проводили в двух параллелях. Содержание NaCl рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{(m_0 + m_H) - m}{m_H} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$m_0$  – масса пустого прокаленного тигля;  $m_H$  – масса навески амфотерного ПАВ;  $m$  – масса тигля с навеской после прокаливания.

Подтверждение состава остатка произведено методом рентгеновского анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV\*

### **2.2.3 Определение гидродинамического диаметра мицелл амидопропилкарбоксиветанов**

Измерение размера мицелл амфотерных ПАВ в растворах проводили с использованием Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с лазерным источником излучения (He-Ne, 633 нм, 4mW). Прибор регистрирует изменение интенсивности рассеянного света под углом 173<sup>0</sup> от времени. На основании полученных измерений определяется коэффициент диффузии, который применяется для расчета среднего диаметра сферической мицеллы по уравнению Эйнштейна–Смолуховского. Результаты исследования представляются в виде кривых распределения частиц по размеру.

---

\* ЦКП «Технологии и Материалы НИУ БелГУ»

Для проведения измерений растворы ациламинопропилкарбоксиветаинов готовили на бидистиллированной воде. Растворы с концентрацией равной 5ККМ готовили из навески. Обеспыливание растворов проводили посредством фильтрования через микрофильтр с размером пор 0,45  $\mu\text{м}$  в кварцевую кювету с толщиной слоя раствора 10 мм. Первые порции фильтрата, вносимые в кювету, выливали. Измерения проводили при температуре 25  $^{\circ}\text{C}$ , предварительно термостатируя образцы в течение двух минут. Для каждого раствора измерение проводилось последовательно по пять раз, продолжительность измерений определялась прибором автоматически.

#### **2.2.4 Построение политерм удельной электропроводности**

Для изучения влияния добавок ЛАПБ, МАПБ и КАПБ на температурный параметр точки Крафта был использован кондуктометрический политермический метод [30]. Метод основан на зависимости удельной электропроводности от температуры раствора.

Для проведения измерений готовили раствор миристана натрия. В стакане на 100–150 мл взвешивали миристиновую кислоту, с расчетом, чтобы концентрация миристана натрия составила в 3 раза больше ККМ. Далее при нагревании добавляли расчетный объем 1М NaOH до получения прозрачного раствора, его разбавляли 0,01 М NaOH. Полученный гомогенный раствор охлаждали до температуры 20  $^{\circ}\text{C}$  и выдерживали в течение суток, при этом образовывался непрозрачный гель. Перед измерением его тщательно перемешивали до получения подвижной системы.

Для приготовления смесей миристана натрия с ациламинопропилкарбоксиветаинами рассчитывали массу добавки с учетом содержания основного компонента и вводили его в раствор мыла перед разбавлением 0,01М раствором щелочи.

Удельную электропроводность образцов измеряли с помощью кондуктометра «АНИОН 4100» при постепенном нагревании содержимого стакана со скоростью нагревания не более  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ , перемешивая раствор непосредственно датчиком. Значение электропроводности фиксировали через  $1^{\circ}\text{C}$ . Нагревание проводили до полного растворения ПАВ плюс  $10-15^{\circ}\text{C}$ , регистрируя электропроводность. По данным измерений строили политермы электропроводности, по которым определяли температурный параметр точки Крафта [30].

### **2.2.5 Построение изотерм поверхностного натяжения**

Для определения значений ККМ миристанат натрия, ЛАПБ, МАПБ, КАПБ и их смесей использовали изотермы поверхностного натяжения, которое измеряли методом отрыва кольца с помощью тензиометра Krüss с платино-иридиевым кольцом с термостатированной ячейкой.

Все растворы готовили на фоне  $0,01 \text{ M NaOH}$ , который был приготовлен на дважды дистиллированной воде. Первоначально готовили раствор индивидуального ПАВ или смеси в мерной колбе на  $50 \text{ мл}$  с концентрацией в 8 раз превышающей предположительное значение ККМ. Последовательным разбавлением в два раза получали не менее 10 растворов с различной концентрацией ПАВ и измеряли их поверхностное натяжение. Измерения проводили при  $50^{\circ}\text{C}$ , что заведомо выше точки Крафта миристаната натрия.

### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Анализ ациламинопропилкарбоксиветинамов

На рисунке рис. 3.1.– 3.3. показаны кривые потенциометрического титрования образцов амфотерных ПАВ. На кривой титрования два скачка титрования. Первый скачок соответствует нейтрализации избытка соляной кислоты, а второй – титрованию протонированной формы ПАВ. Результаты титрования приведены в табл. 3.1. Далее все измерения и расчеты проводились с учетом содержания основного компонента.

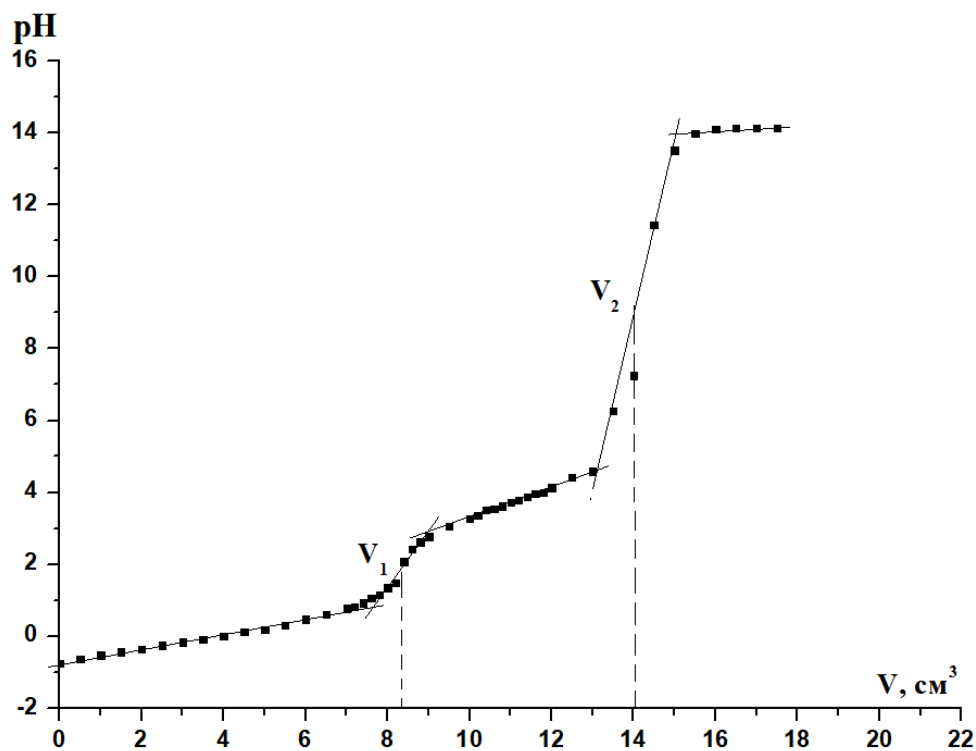


Рис.3.1. Кривая потенциометрического титрования МАПБ в неводной среде

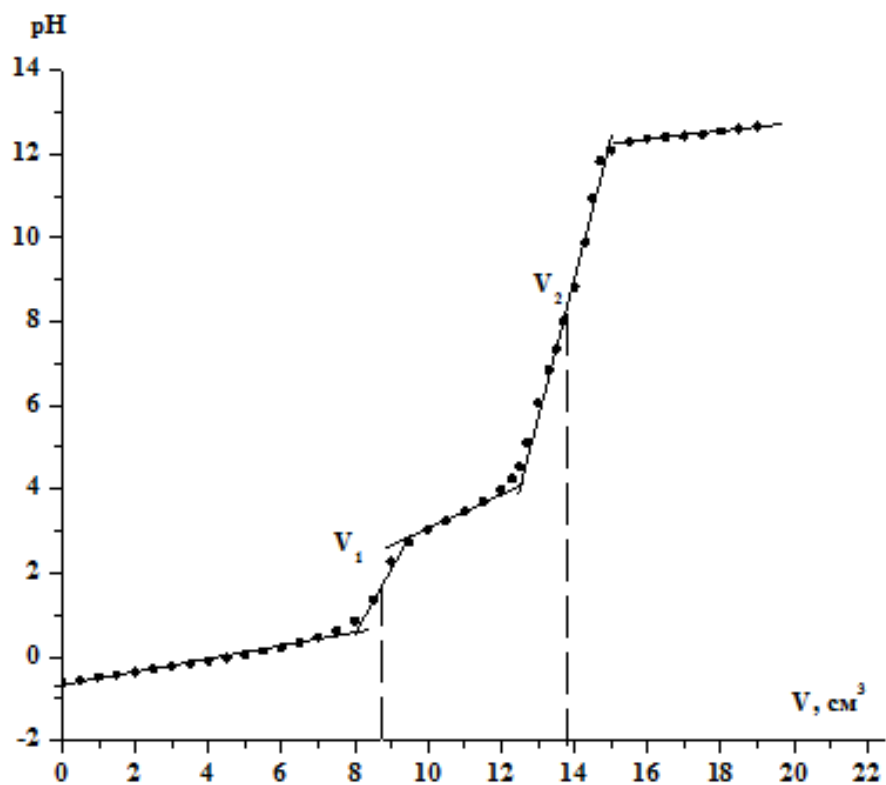


Рис.3.2. Кривая потенциметрического титрования ЛАПБ в неводной среде

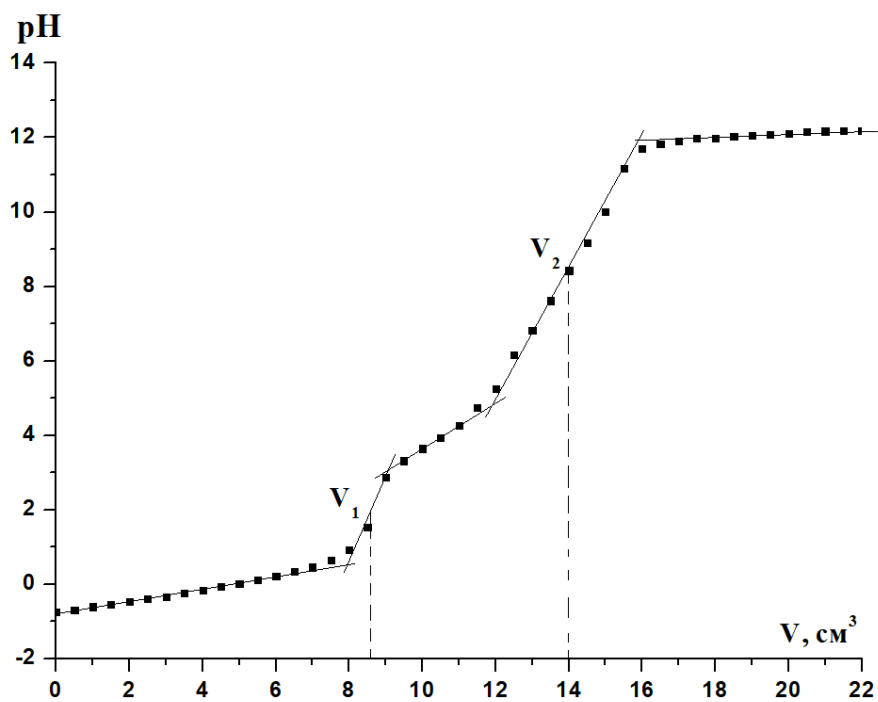


Рис.3.3. Кривая потенциметрического титрования КАПБ в неводной среде



Синтезированные в лабораторных и промышленных условиях ациламинопропилкарбоксиветаины всегда содержат некоторое количество хлорида натрия, что обусловлено технологией. Определение хлорида натрия является вопросом дискуссионным. Его невозможно определить аргентометрически, так как бетаины сами реагируют с нитратом серебра. В некоторых работах предлагается использовать измерение электропроводности растворов амфотерных ПАВ[27].

С увеличением концентрации электролита при его низких концентрациях удельная электропроводность растет линейно. По наклону полученной прямой предложено рассчитывать массовую долю хлорида натрия в образце. На рис. 3.4. – 3.6. представлены зависимости удельной электропроводности растворов амфотерных ПАВ от концентрации (с учетом удельной электропроводности воды). Так как при  $pH=5,5$  амфотерные ПАВ находятся в изоэлектрическом состоянии, то рост электропроводности обусловлен увеличением концентрации  $NaCl$  в растворах.

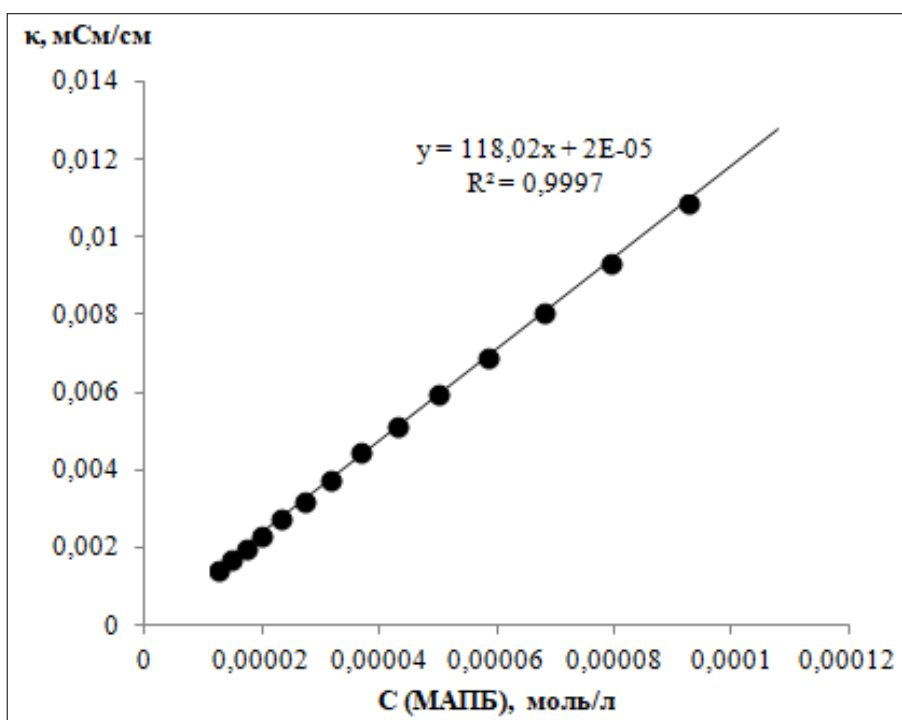


Рис. 3.4. Зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации МАПБ

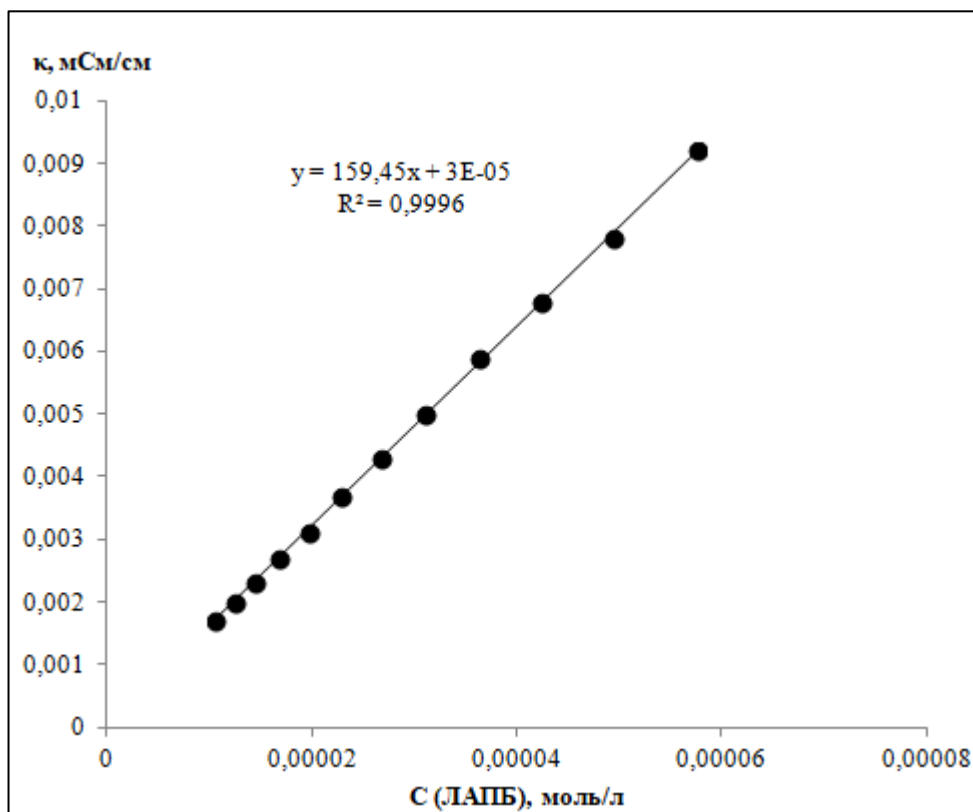


Рис. 3.5. Зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации ЛАПБ

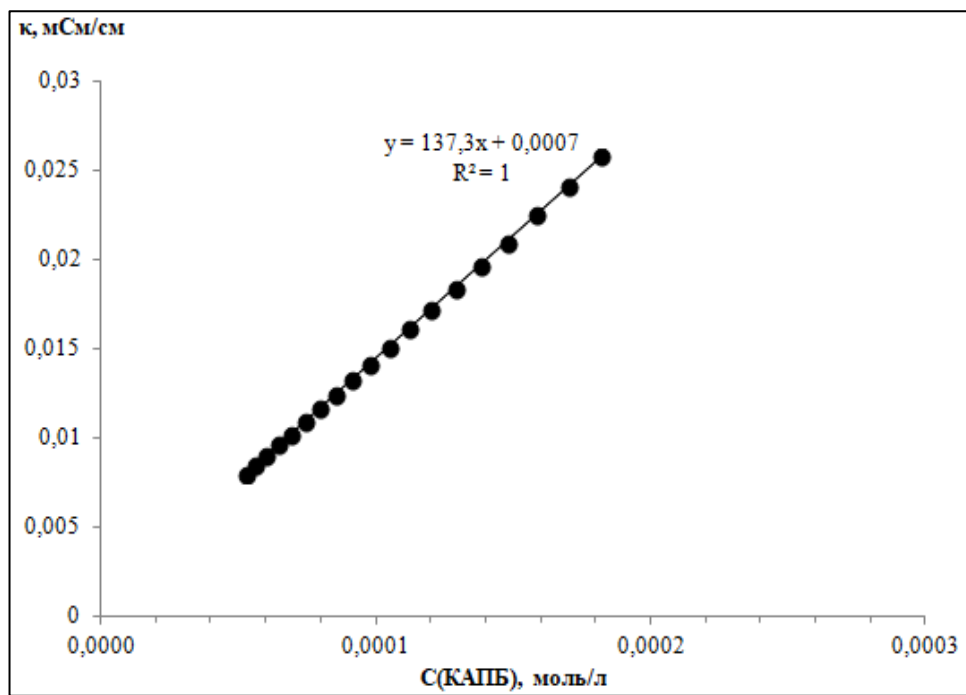


Рис. 3.6. Зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации КАПБ

Суммарная концентрация веществ в образце аддитивно складывается из концентрации карбоксибетаина и концентрации NaCl в образце:

$$C_{\text{сум}} = C_{\text{ПАВ}} + rC_{\text{NaCl}} \quad (3)$$

где  $r$  – отношение молекулярных масс хлорида натрия и ПАВ:

$$r = \frac{M_{\text{NaCl}}}{M_{\text{ПАВ}}} \quad (4)$$

Электропроводность исследуемых растворов электролитов определяется соотношением [28]:

$$\Lambda = \lambda_{\text{Na}} \cdot C_{\text{Na}} + \lambda_{\text{ПАВ}} \cdot C_{\text{ПАВ}} + \lambda_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{Cl}}, \quad (5)$$

где  $\lambda_{\text{Na}}$  – эквивалентная электропроводность иона натрия;  $C_{\text{Na}}$  – молярная концентрация иона натрия;  $\lambda_{\text{ПАВ}}$  – эквивалентная электропроводность амфотерного ПАВ;  $C_{\text{ПАВ}}$  – молярная концентрация амфотерного ПАВ;  $\lambda_{\text{Cl}}$  – эквивалентная электропроводность хлорид иона;  $C_{\text{Cl}}$  – молярная концентрация хлорид иона.

В уравнении (5) пренебрегли поправочным коэффициентов Дебая-Хюккеля-Онзагера, поскольку ионные силы относительно низкие.

Известно, что молекула ациламинопропилкарбоксибетаина в целом электронейтральна, поэтому соотношение (5) можно упростить:

$$\Lambda = \lambda_{\text{Na}} \cdot C_{\text{Na}} + \lambda_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{Cl}} \quad (6)$$

Концентрацию амфотерного ПАВ можно связать с суммарной концентрацией следующим образом:

$$C_{\text{ПАВ}} = \omega \cdot C_{\text{сум}}, \quad (7)$$

где  $\omega$  – массовая доля ациламинопропилкарбоксибетаина.

$$\text{Тогда } C_{\text{Na}} = C_{\text{Cl}} = C_{\text{NaCl}} = \frac{1}{r} (1 - \omega) C_{\text{сум}}, \quad (8)$$

Подставляя уравнения (8) в уравнение (6), получается:

$$\frac{\Lambda}{C_{\text{сум}}} = \frac{1}{r} (1 - \omega) \cdot \lambda_{\text{Na}} + \frac{1}{r} (1 - \omega) \cdot \lambda_{\text{Cl}}, \quad (9)$$

где  $\frac{\Lambda}{C_{\text{сум}}}$  – тангенс угла наклона  $\kappa = f(C_{\text{ПАВ}})$ .

Значения эквивалентной электропроводности при 25 °С были взяты из справочника [29]:  $\lambda_{\text{Na}} = 50,08 \text{ см}^2 \text{ См/моль}$ ,  $\lambda_{\text{Cl}} = 76,31 \text{ см}^2 \text{ См/моль}$ .

Содержание хлорида натрия в образцах амфотерных ПАВ рассчитано по уравнению (8), результаты приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Содержание активного компонента и хлорида натрия в ациламинопропилкарбоксиветаинах

	МАПБ	ЛАПБ	КАПБ
$\omega$ (акт. комп.), %	45,1	49,7	49,3
$\omega(\text{NaCl})$ , % кондуктометрич.	15,3	20,7	17,8
$\omega(\text{NaCl})$ , % термич.обработ.	5,7	7,2	7,5

Содержание хлорида натрия в образцах, определенное согласно методу [27], явно превышает значения, полученные термической обработкой. Надо заметить, что содержание хлорида натрия в КАПБ, полученное по остатку после термической обработки, сходится с данными в сертификате анализа. Это свидетельствует о том, что этот метод является более точным в определении хлорида натрия в образцах амфотерных ПАВ, а метод, предложенный авторами [27], выполняется с большой погрешностью.

### 3.2. Коллоидно-химические характеристики индивидуальных ПАВ

Методом динамического светорассеяния оценили размер мицелл амидопропилкарбоксиветаинов (рис.3.7.-3.9.).

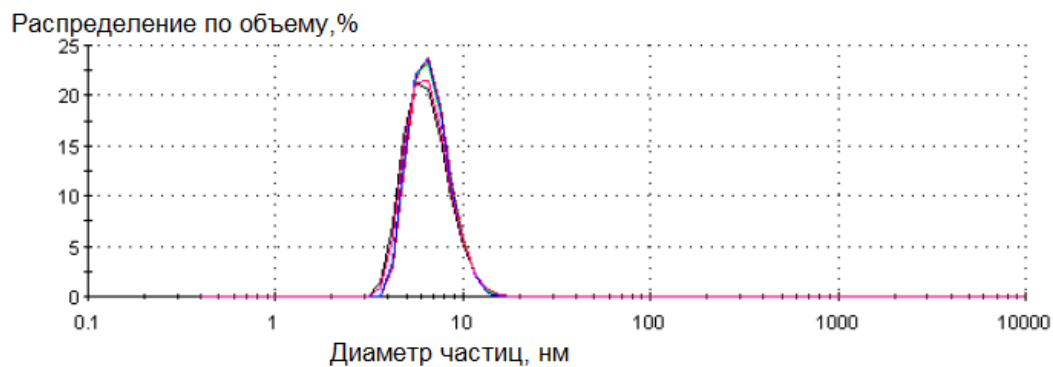


Рис.3.7. Распределение мицелл МАПБ по размеру

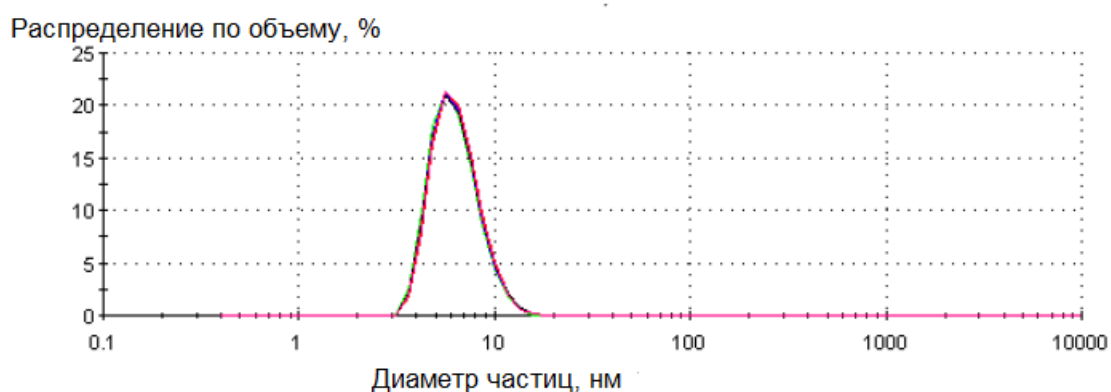


Рис.3.8. Распределение мицелл ЛАПБ по размеру

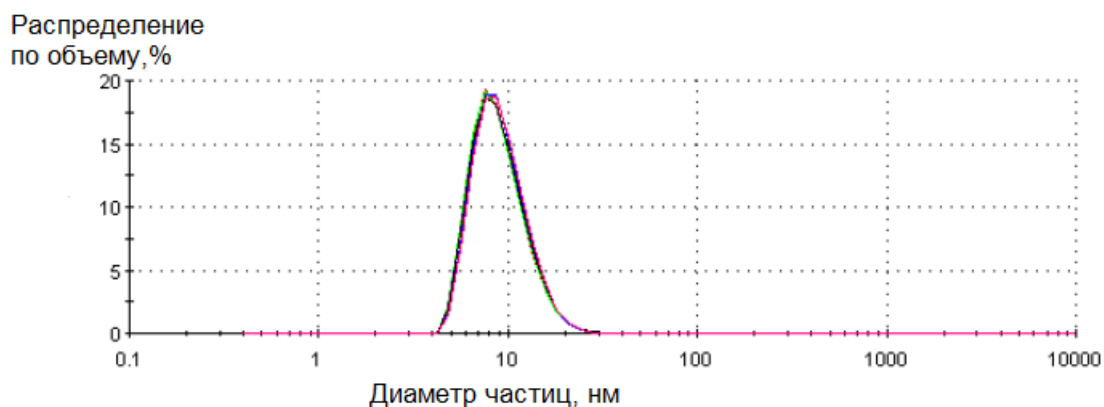


Рис.3.9. Распределение мицелл КАПБ по размеру

Значения гидродинамического диаметра вместе с другими коллоидно-химическими характеристиками представлены в табл. 3.2.

На рис.3.10. изображена политерма электропроводности для миридата натрия. Политерма имеет типичный для ионогенных ПАВ вид. Значение температуры Крафта согласуется с литературными данными (табл. 3.2)

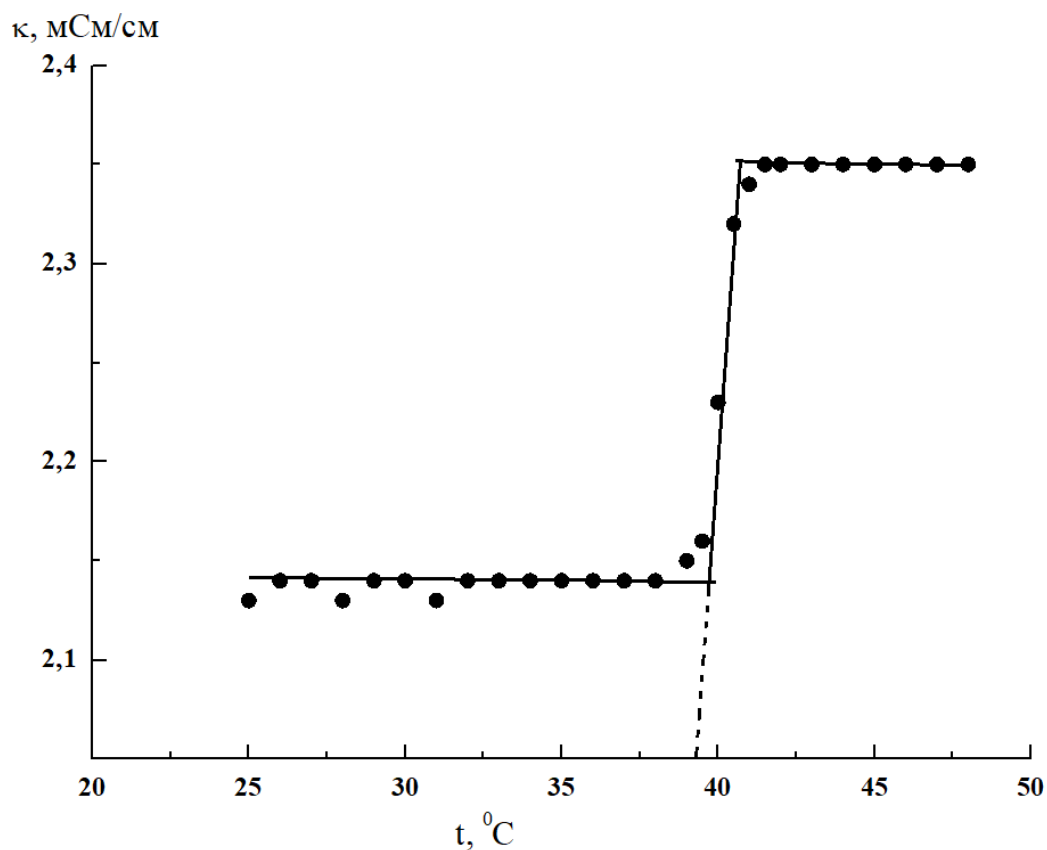


Рис.3.10. Политерма электропроводности миридата натрия

Скачок электропроводности с ростом температуры отвечает увеличению растворимости миридата натрия с образованием мицеллярного раствора. Температура полной растворения мыла при его концентрации 0,0181 моль/л составила 43  $^\circ\text{C}$ .

Для амфотерных ПАВ не определяют точку Крафта, так как они не имеют нижней температурной границы коллоидной растворимости.

На рис.3.11. – 3.14. представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов индивидуальных ПАВ.

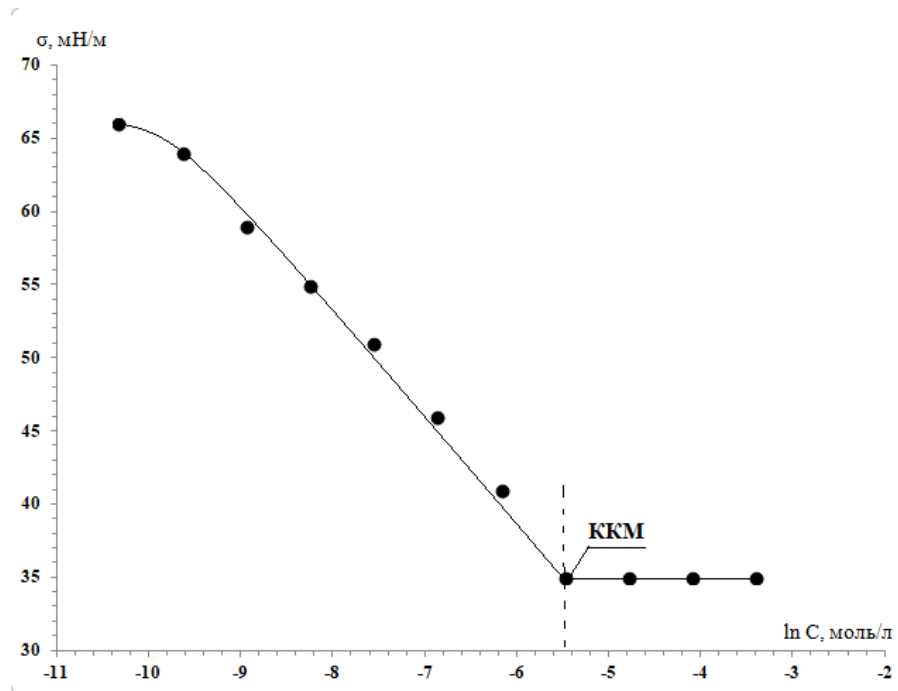


Рис.3.11. Изотерма поверхностного натяжения мирилат натрия (50 °С)

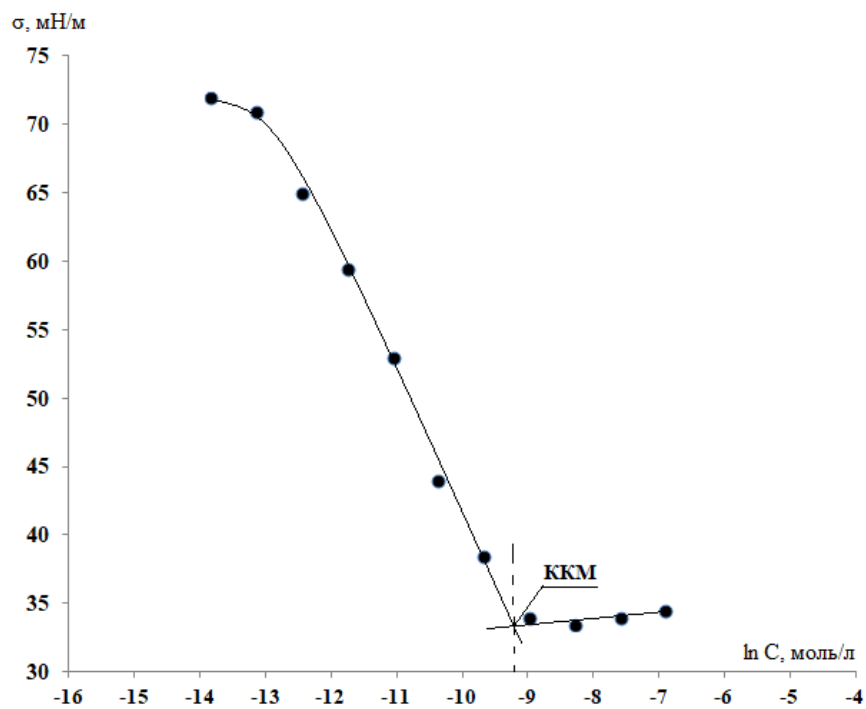


Рис.3.12. Изотерма поверхностного натяжения МАПБ (20 °С)

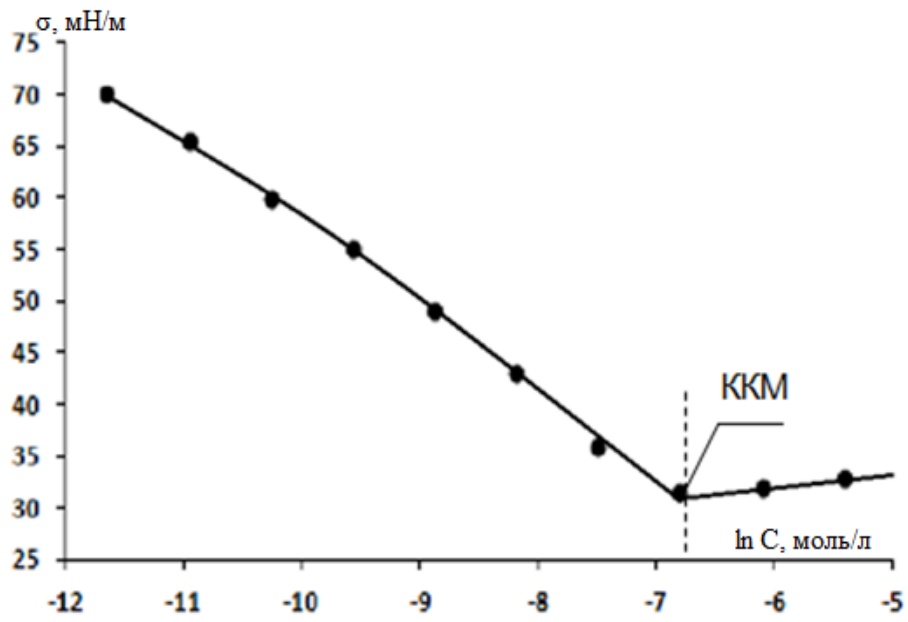


Рис.3.13. Изотерма поверхностного натяжения ЛАПБ (23 °С)

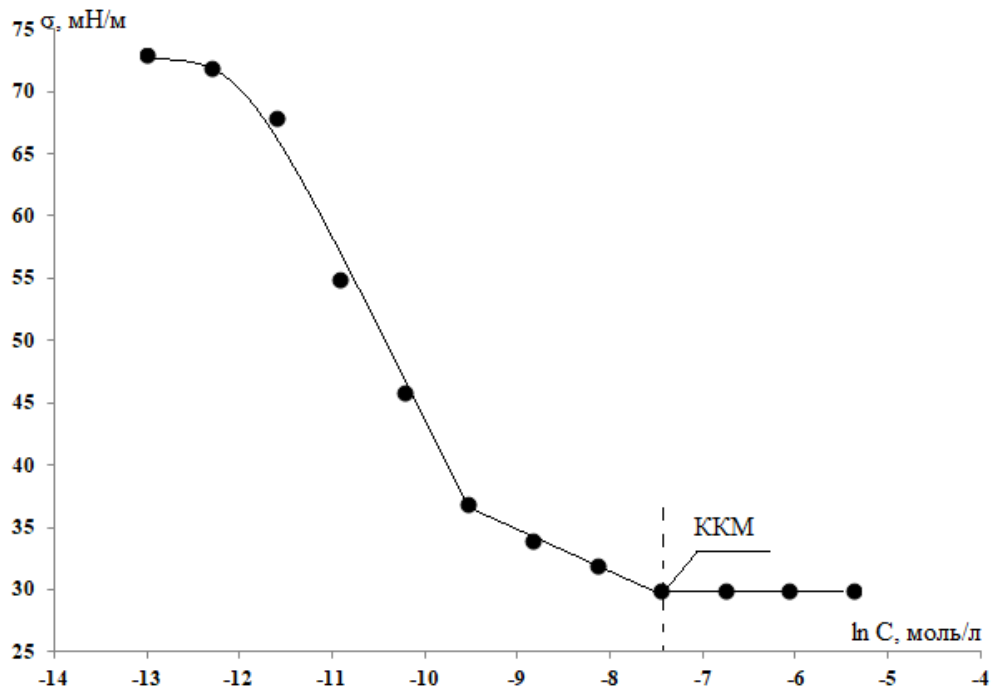


Рис.3.14. Изотерма поверхностного натяжения КАПБ (15 °С)



Значения ККМ индивидуальных ПАВ (табл. 3.2.) согласуются с литературными данными.

Таблица 3.2.

## Коллоидно-химические характеристики для ПАВ

	Мирилат натрия	МАПБ	ЛАПБ	КАПБ
d, нм (лит. данные)	–	6,9	6,5	9,1 (7,6 [16])
ККМ, ммоль/л (лит. данные)	4,2 (4,5 [31,32])			(0,09[23])
т.Крафта, °С (лит. данные)	39,0 (39,0 [32,33])	–	–	–

### 3.3 Влияние ациламинопропилбетаинов на растворимость мирилата натрия

На следующем этапе работы изучали влияние добавок МАПБ, ЛАПБ и КАПБ на температурный параметр точки Крафта, т.е. температуру начала мицеллообразования. На рис. 3.15.–3.17. приведены политермы удельной электропроводности для бинарных смесей мирилата натрия с ациламинопропилкарбоксибетаинами.

При добавлении небольших количеств карбоксибетаинов к мирилату натрия на политермах наблюдаются две ступени роста электропроводности. Такой тип политерм, как известно [30, 32–35], характерен для бинарных смесей ПАВ. Температура начала мицеллообразования снижается в присутствии карбоксибетаинов.

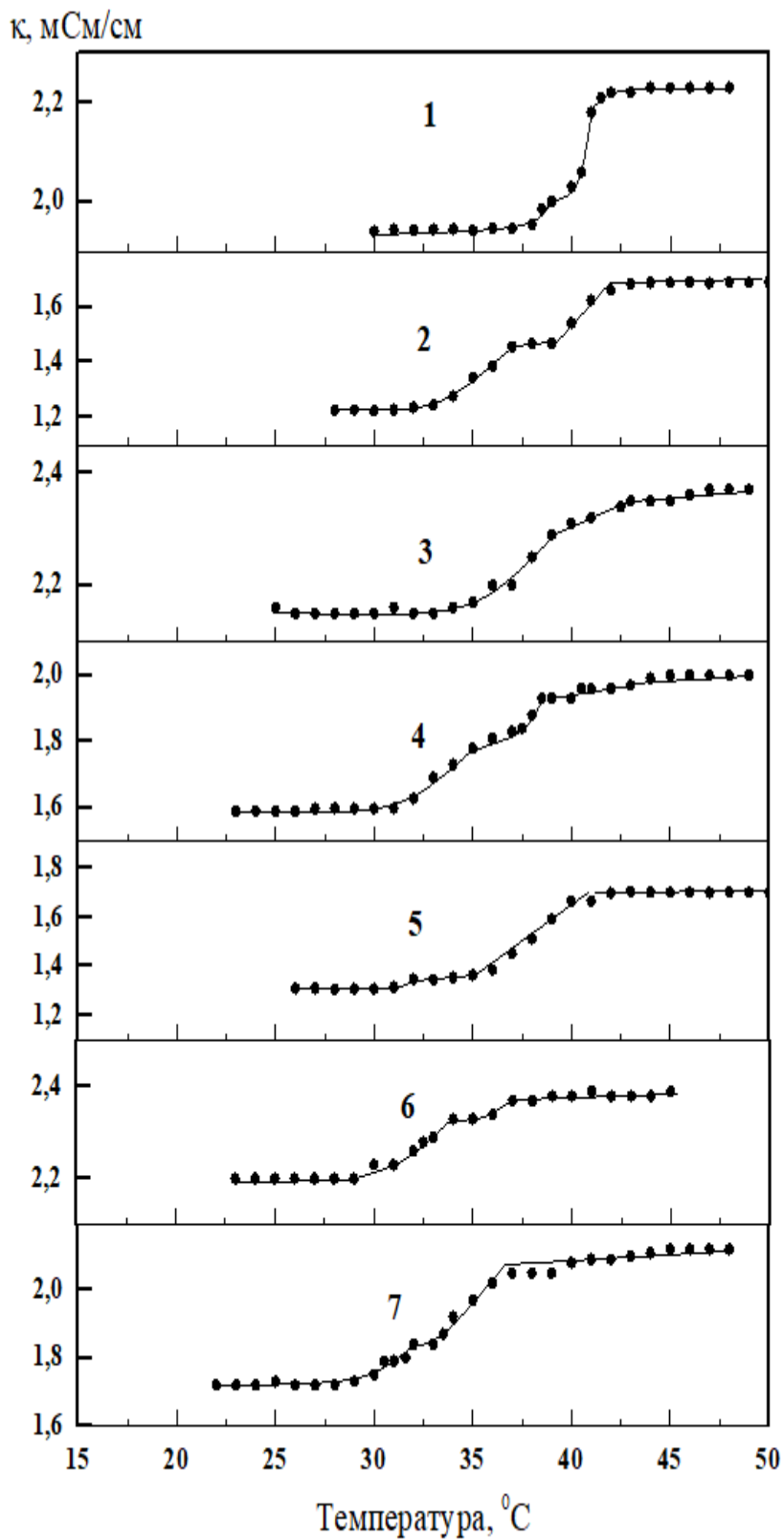


Рис. 3.15. Политермы электропроводности для смеси миристата натрия ( $C=0,015$  моль/л) и МАПБ, при мольной доле МАПБ: 1–0,01, 2–0,02, 3–0,04, 4–0,07, 5–0,08, 6–0,12, 7–0,14

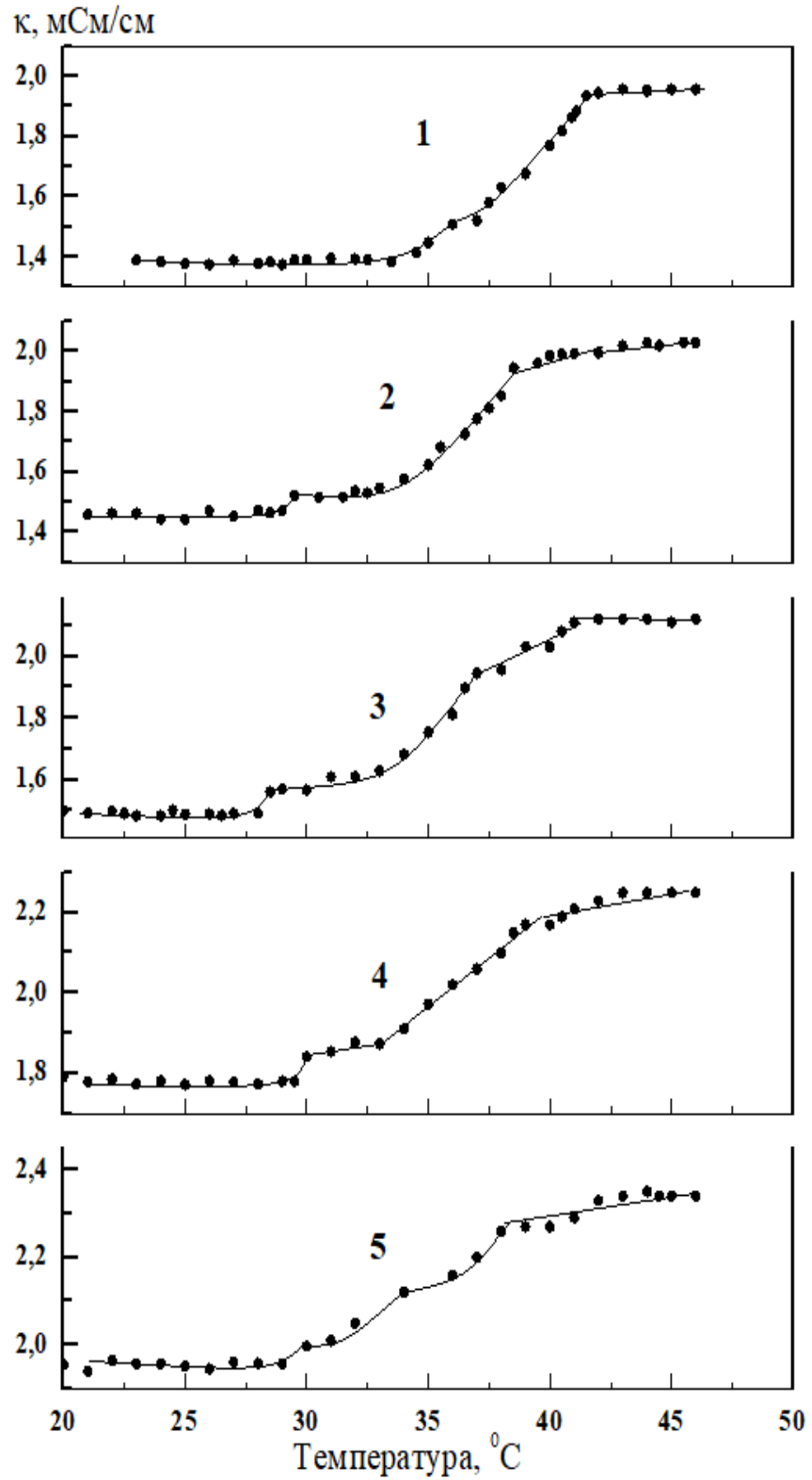


Рис. 3.16. Политермы удельной электропроводности для смеси миридата натрия ( $C = 0,018$  моль/л) с ЛАПБ при его мольной доле: 1–0,02, 2–0,06, 3–0,09, 4–0,12, 5–0,14

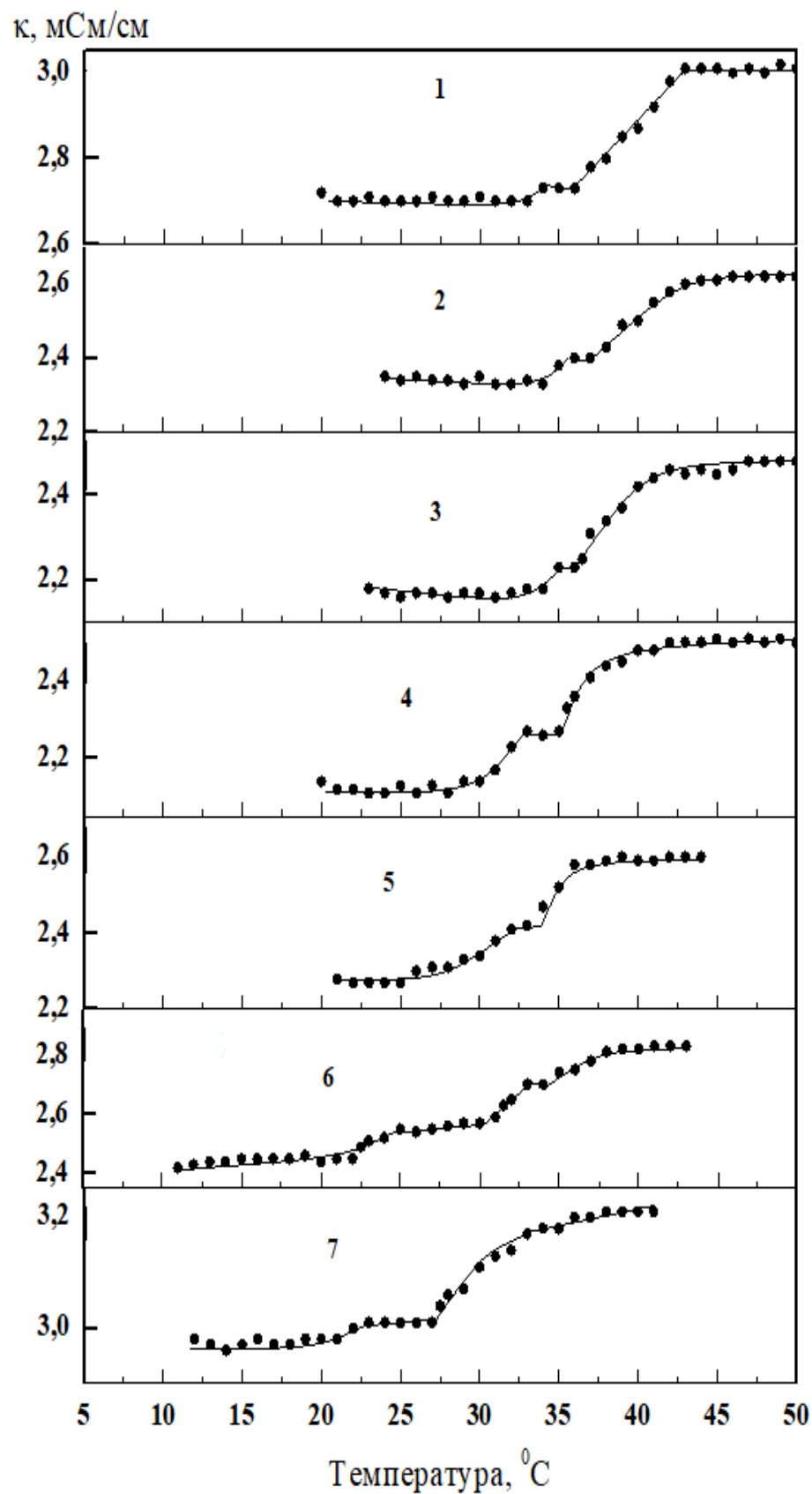


Рис.3.17. Политермы удельной электропроводности для смеси миридата натрия ( $C=0,013$  моль/л) и КАПБ, при мольной доле КАПБ: 1–0,01, 2–0,04, 3–0,09, 4–0,20, 5–0,29, 6–0,39, 7–0,49.

Таким образом, добавление достаточного количества ПАВ способствует растворению мыла. Температура полного растворения снижается с  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$  для чистого мирилата натрия до  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  для смеси с мольной доли МАПБ 14 % мольных, до  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  для смеси с мольной долей ЛАПБ 14%, до  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  для смеси мирилата натрия и КАПБ, при содержании КАПБ 50% мольных. Зависимость температуры полного растворения мыла от содержания КАПБ представлена на рис.3.18.

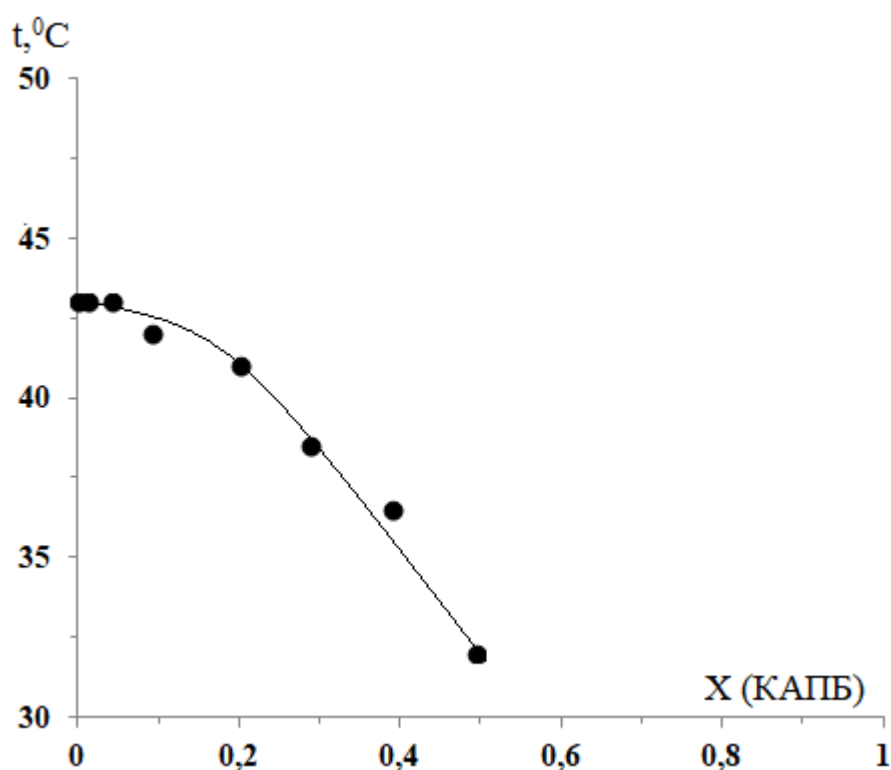


Рис. 3.18. Влияние КАПБ на температуру полного растворения мыла

#### 3.4 Влияние амфотерных ПАВ на изменение ККМ в смесях с мирилатом натрия

Значения ККМ бинарных смесей мирилата натрия с ациламинопропилкарбоксиветинами при их различном мольном

соотношении определяли по изотермам поверхностного натяжения, представленным на рис. 3.19.–3.23. На них по оси абсцисс отложен логарифм концентрации смеси мирилата натрия и ациламинопропилкарбоксиветана в растворе. При добавлении амфотерных ПАВ изотермы смещаются в область более низких концентраций.

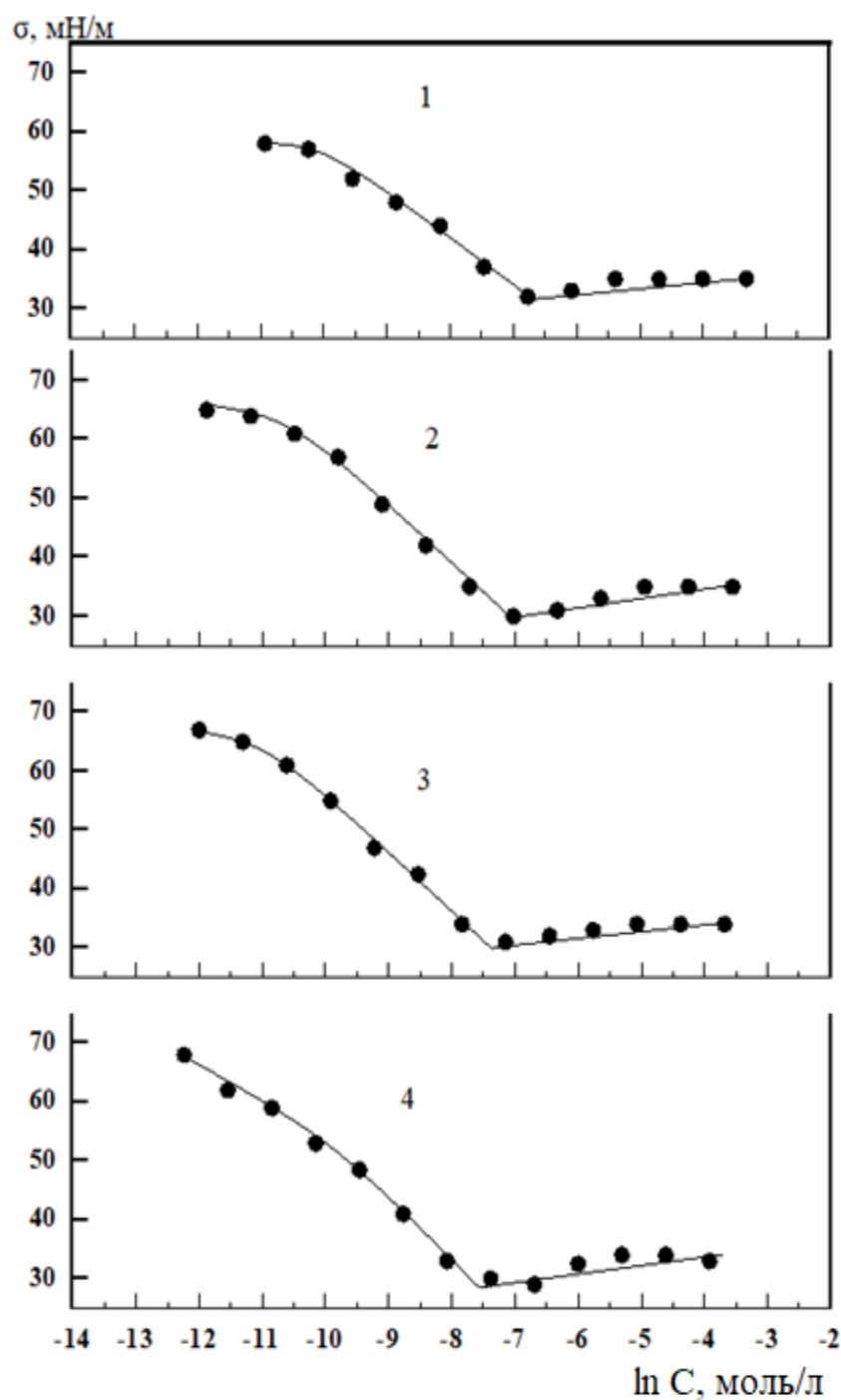


Рис. 3.19. Изотермы поверхностного натяжения для смеси мирилат натрия и МАПБ при мольной доли МАПБ в растворе: 1–0,03, 2–0,05, 3–0,07, 4–0,11

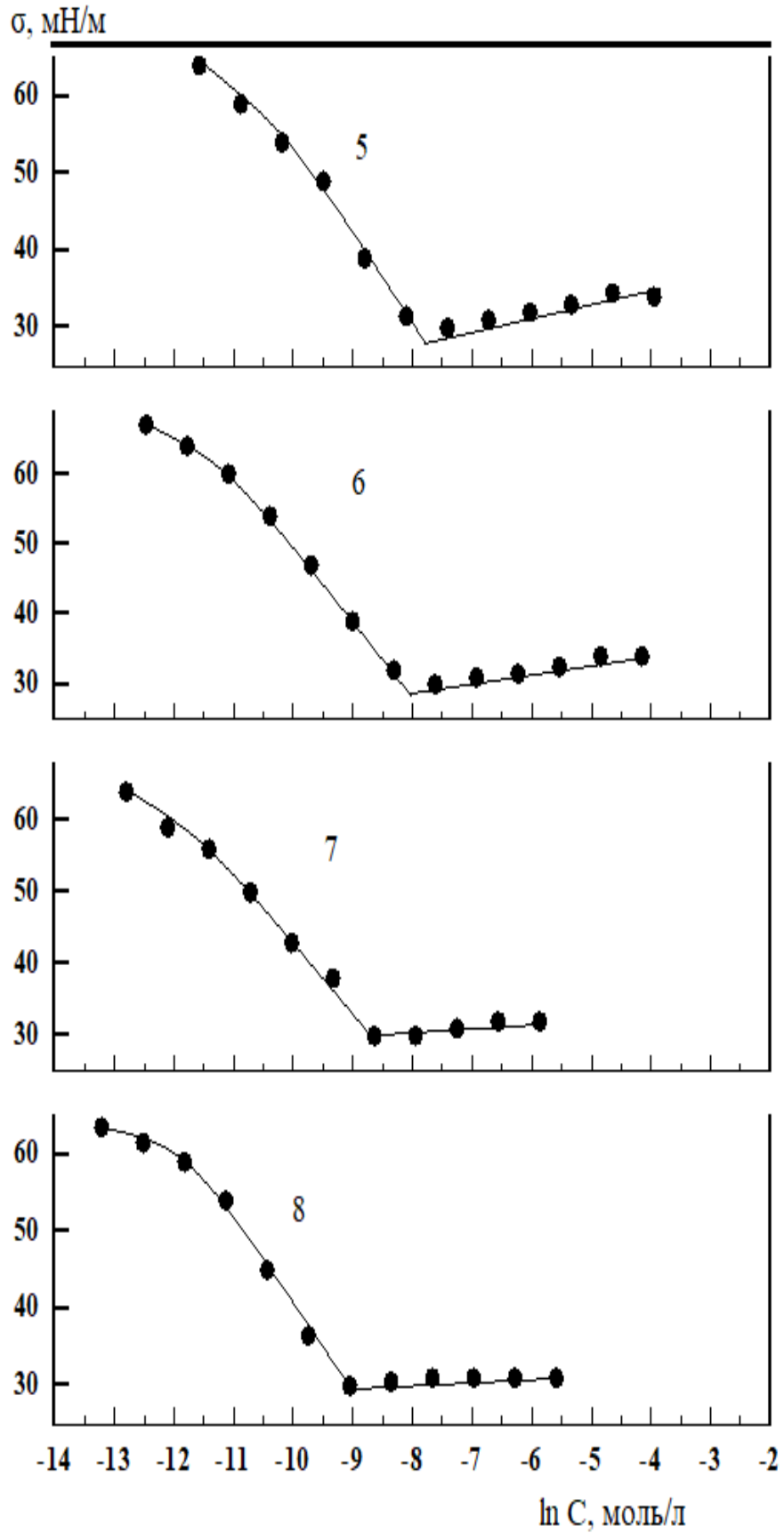


Рис. 3.20. Изотермы поверхностного натяжения для смеси миридата натрия и МАПБ при мольной доли МАПБ в растворе: 5–0,13, 6–0,15, 7–0,29, 8–0,60

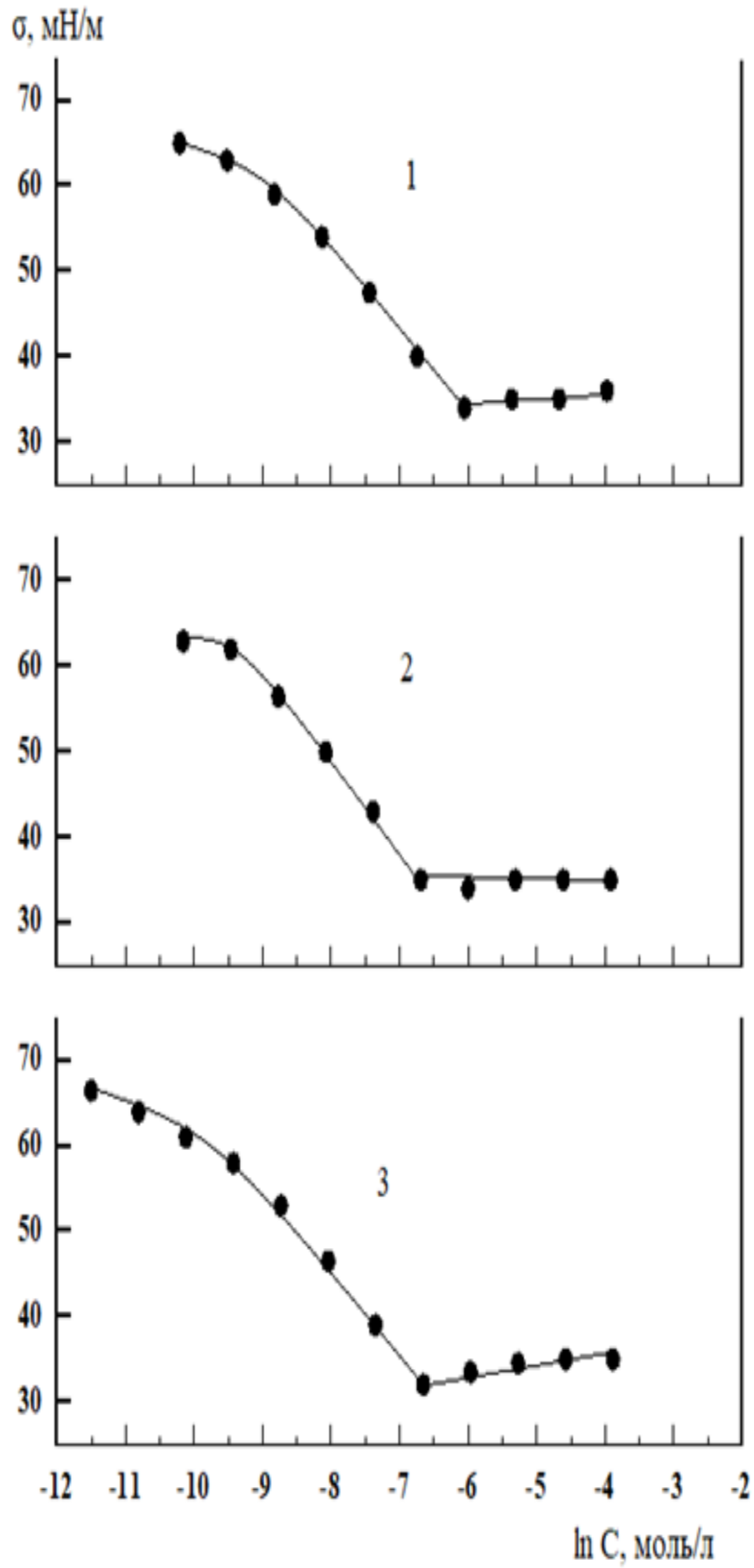


Рис. 3.21. Изотермы поверхностного натяжения для смеси мирилата натрия и ЛАПБ при мольной доли ЛАПБ в растворе: 1–0,05, 2–0,10, 3–0,20



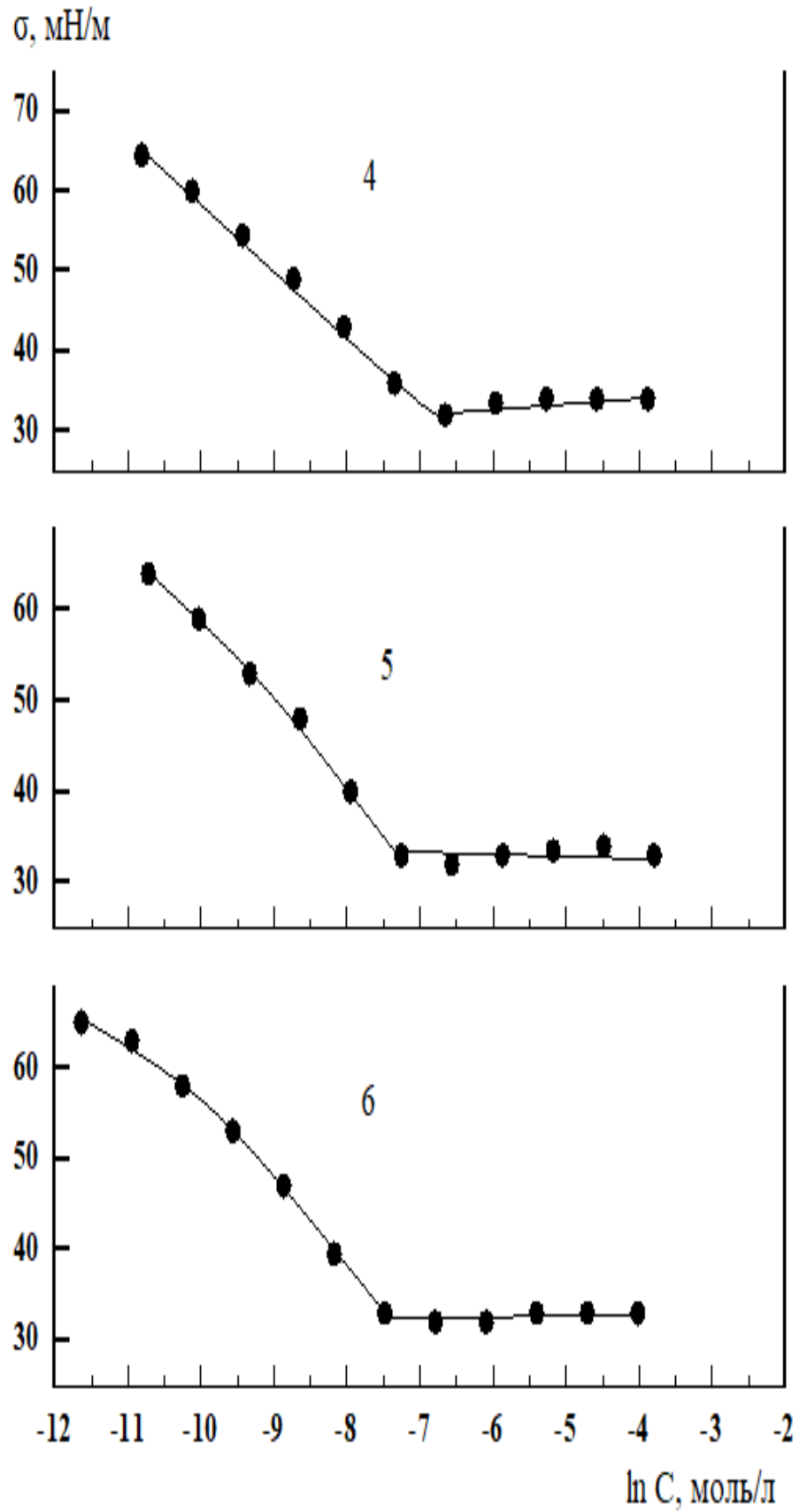


Рис. 3.22. Изотермы поверхностного натяжения для смеси миристана натрия и ЛАПБ при мольной доли ЛАПБ в растворе: 4–0,31, 5–0,42, 6–0,70

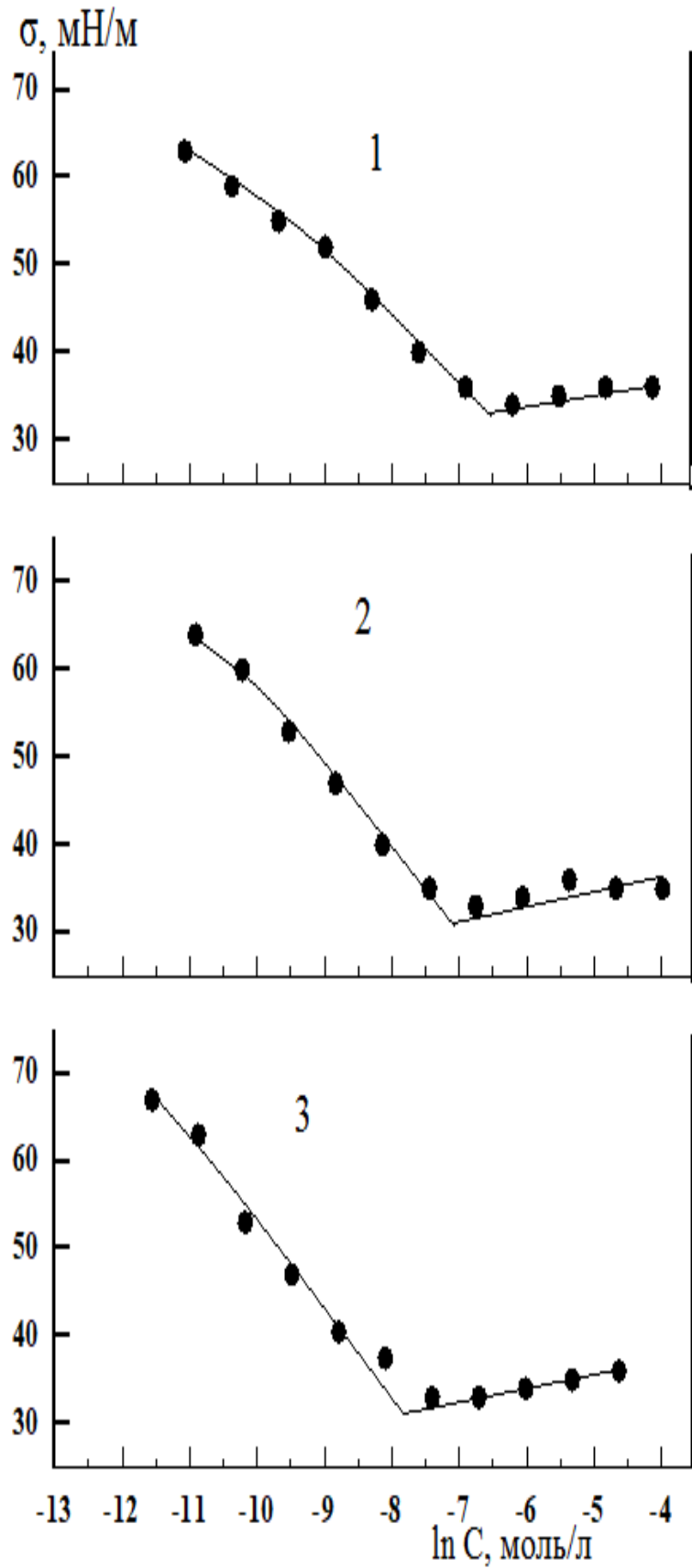


Рис. 3.22. Изотермы поверхностного натяжения для смеси миристата натрия и КАПБ при мольной доле КАПБ в растворе: 1–0,05, 2–0,11, 3–0,20

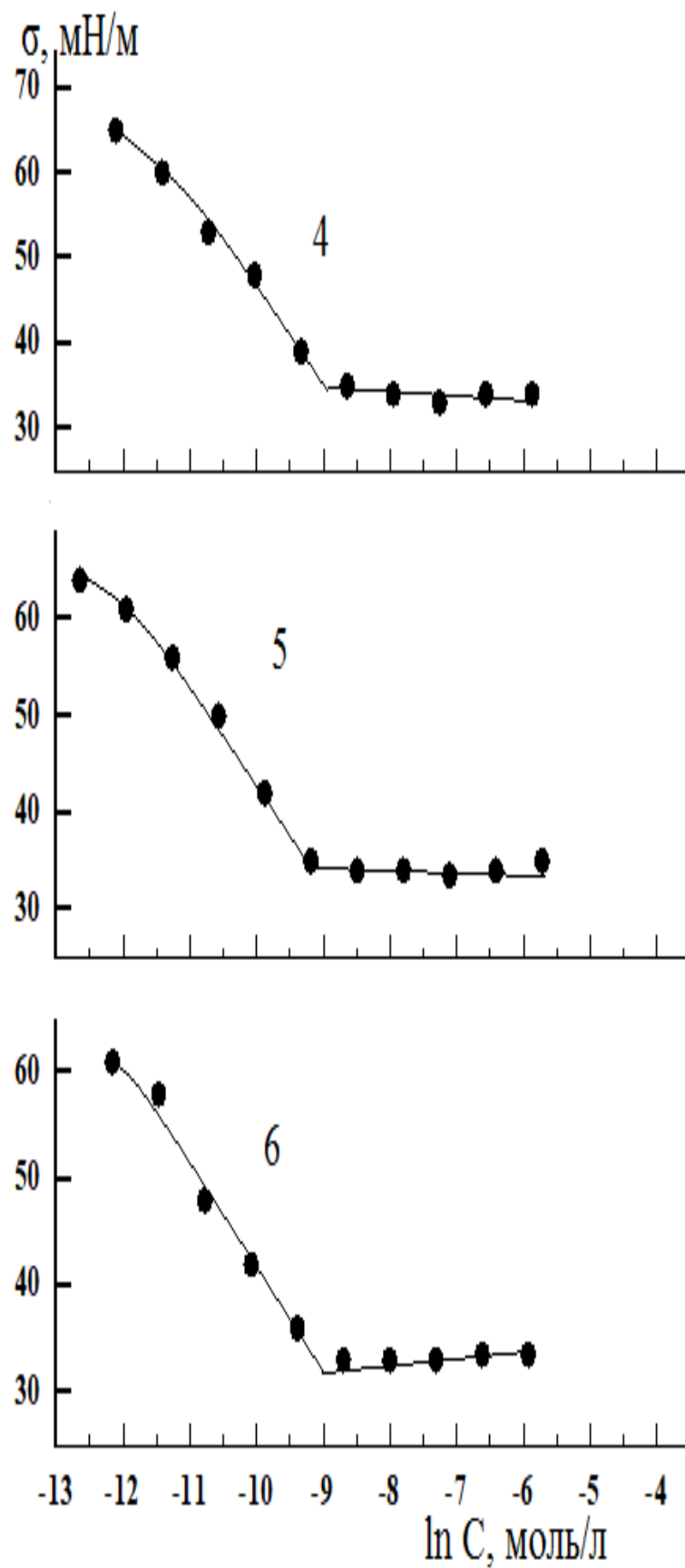


Рис. 3.23. Изотермы поверхностного натяжения для смеси миридата натрия и КАПБ при мольной доле КАПБ в растворе: 4–0,41, 5–0,60, 6–0,90

Численные значения ККМ для смесей мирилата натрия с амфотерными ПАВ представлены в табл. 3.3.–3.5.

Таблица 3.3.

ККМ бинарной смеси мирилат натрия – МАПБ (50 °С)

Мольная доля МАПБ	0	0,03	0,05	0,07	0,11	0,13	0,15	0,29	0,60	1
ККМ смеси, ммоль/л										

Таблица 3.4.

Значения ККМ для бинарной смеси мирилат натрия – ЛАПБ (50 °С)

X(ЛАПБ) в растворе	0	0,05	0,10	0,20	0,31	0,42	0,70	1
ККМ смеси, ммоль/л								

Таблица 3.5.

Значения ККМ для бинарной смеси мирилата натрия – КАПБ (50 °С)

X(ЛАПБ) в растворе	0	0,05	0,11	0,20	0,41	0,60	0,90	1
ККМ смеси, ммоль/л								

Более информативными представляются графические зависимости ККМ от состава, представленные на рис.3.24.-3.26.

Рис. 3.24. Зависимость ККМ от состава смесей миристата натрия с  
МАПБ

При введении МАПБ значения ККМ уменьшаются от 4,2 до 0,12 ммоль/л приближаясь к значению ККМ индивидуального МАПБ.

Рис. 3.25. Зависимость ККМ от состава смесей миристата натрия с ЛАПБ

Значения ККМ в смесях миристата натрия с ЛАПБ снижаются до 0,61 ммоль/л. На зависимости (см. рис. 3.25.) наблюдается небольшой минимум, в связи с тем, что ККМ смеси миристата натрия с ЛАПБ от 42% и ниже, чем ККМ индивидуального ЛАПБ.

Рис. 3.26. Зависимость ККМ от состава смесей миристата натрия с  
КАПБ

Для смеси миристата натрия с КАПБ наблюдается аналогичное поведение. При содержании КАПБ в смеси 20% мольных и более ККМ смеси уменьшается до значений ниже ККМ индивидуального КАПБ.

### 3.5 Расчет состава смешанных мицелл ациламинопропилкарбоксибетаин–миристанат натрия и параметра межмолекулярного взаимодействия ПАВ в мицеллах

Полученные зависимости ККМ смесей миристаната натрия с ациламинопропилкарбоксибетаинами позволили оценить состав смешанных мицелл и параметр межмолекулярного взаимодействия компонентов в них.

Для оценки состава мицелл и параметра межмолекулярного взаимодействия воспользовались уравнениями, предложенными в термодинамическом подходе Рубина к описанию смешанных мицелл [36], который часто применяют при рассмотрении смесей ПАВ. В этом подходе смешанные мицеллы рассматривают как регулярные растворы и оценивается разница в энергиях взаимодействия в мицелле по сравнению с таковыми в однокомпонентных мицеллах. Для расчета состава мицелл численным методом решалось основное уравнение (10), связывающее ККМ отдельных компонентов и смесей с составом раствора:

$$\frac{x^2 \ln\left(\frac{\alpha C_{12}}{x C_1}\right)}{(1-x)^2 \ln\left(\frac{(1-\alpha) C_1}{(1-x) C_2}\right)} = 1, \quad (10)$$

где  $x$  – мольная доля ациламинопропилкарбоксибетаина в мицелле,

$\alpha$  – мольная доля ациламинопропилкарбоксибетаина в растворе,

$C_{12}$  – критическая концентрация мицеллообразования смеси,

$C_1$  – ККМ ациламинопропилкарбоксибетаина,

$C_2$  – ККМ миристаната натрия.

Результаты расчета показаны на рис. 3.27.–3.30.



Рис. 3.27. Состав смешанных мицелл для смеси миристата натрия с  
МАПБ

Рис. 3.28. Состав смешанных мицелл для смеси миристата натрия с ЛАПБ

Рис. 3.29. Состав смешанных мицелл для смеси миристата натрия с КАПБ

Полученные зависимости характерны для смесей с отклонением от идеального поведения. Зная состав мицелл, далее в рамках подхода Рубина можно рассчитать параметр межмолекулярного взаимодействия  $\beta$ . Физический смысл параметра можно пояснить с помощью соотношения (11), включающего энергии парных взаимодействий однотипных и разнотипных молекул в мицеллах ( $W$ ).

$$\beta = N_A(W_{11} + W_{22} - 2W_{12}) / RT, \quad (11)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,

$W_{11}$  – энергия взаимодействия между молекулами ациламидопропилкарбоксиветаина,

$W_{22}$  – энергия взаимодействия между молекулами миридата натрия,

$W_{12}$  – энергия взаимодействия между молекулами ациламидопропилкарбоксиветаина и миридата натрия,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – температура.

Если притяжение разнотипных молекул ПАВ более существенно, чем у однотипных, т.е.  $2W_{12} > (W_{11} + W_{22})$ , то параметр  $\beta$  должен быть отрицательным, в противном случае – положительным.  $\beta$  рассчитывали по уравнению (12) (обозначения величин см. выше).

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{\alpha C_{12}}{x C_1}\right)}{(1-x)^2} \quad (12)$$

Рассчитанные таким образом значения параметра межмолекулярного взаимодействия приведены в таблице 3.6.–3.8.

Таблица 3.6.

Параметр межмолекулярного взаимодействия смесей мыла с МАПБ

$\alpha$	$x$	$\beta$
0,03		
0,05		
0,07		
0,11		
0,13		
0,15		
0,29		
0,60		

Таблица 3.7.

Параметр межмолекулярного взаимодействия смесей мыла с ЛАПБ

$\alpha$	$x$	$\beta$
0,05		
0,10		
0,20		
0,31		
0,42		
0,70		

Таблица 3.8.

Параметр межмолекулярного взаимодействия смесей мыла с КАПБ

$\alpha$	$x$	$\beta$
0,05		
0,11		
0,20		
0,40		
0,60		
0,90		

Отрицательные значения параметра свидетельствуют о взаимном притяжении компонентов в мицеллах и синергизме в мицеллообразовании.

## ВЫВОДЫ

1. Методом динамического светорассеяния определен размер мицелл амфотерных ПАВ в водных растворах 6,5 - 9,1 нм
2. Политермическим кондуктометрическим методом выявлено, что добавление ациламинопропилкарбоксиветаинов к миристату натрия снижает температурный параметр точки Крафта и температуру полного растворения.
3. С использованием изотерм поверхностного натяжения установлена зависимость ККМ бинарных смесей миристата натрия с амфотерными ПАВ типа ациламинокарбоксиветаина. Выявлено взаимное снижение ККМ.
4. На основании данных зависимости ККМ от состава бинарных смесей в рамках подхода Рубина проведена оценка состава смешанных мицелл и параметра межмолекулярного взаимодействия компонентов в них. Отрицательные значения параметра свидетельствуют о синергизме в изученных смесях ПАВ, причём наибольший синергизм выявлен для смеси миристата натрия с бетаином на основе кислот кокосового масла.
5. Амфотерные ПАВ типа ациламинопропилкарбоксиветаинов, в частности кокаминопропилбетаин, могут быть рекомендованы в качестве добавки в рецептуры с традиционными мылами.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Таллин: Валгус, 1984. 290 с.
2. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
3. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 2004. 252 с.
4. Cocamidopropyl betaine (CAPB). Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products. 2005. Edition 1.0. 51 p.
5. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 526 с.
6. Lomax E.G. Amphoteric Surfactants Second Edition. V.59. New York: Surfactant Science Series, 1996. 440 p.
7. Leidreiter H.I., Grüning B., Kaseborn D. Amphoteric surfactants: processing, product composition and properties // International Journal of Cosmetic Science. 1997. V.19. P. 239–253.
8. Tori K., Nakagawa T. Colloid Chemical Properties of Ampholytic Surfactant II. The critical micelle concentration and micellar weight of octylbetaine // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1952. V.187. №. 1. P. 44–51.
9. Dong S., Li Y., Song Y., Zhi L. Synthesis, Characterization and Performance of Unsaturated Long-Chain Carboxybetaine and Hydroxy Sulfobetaine // J. Surfact. Deterg. 2013. V.16. P. 523–529.
10. Feng D., Zhang Y., Chen Q., Wang J., Li B., Feng Y. Synthesis and Surface Activities of Amidobetaine Surfactants with Ultra-long Unsaturated Hydrophobic Chains // J. Surfact. Deterg. 2012. V.15. P. 657–661.
11. Kelleppan V. T., Moore J. E., McCoy T. M., Sokolova A. V., Campo L., Wilkinson B. L., Tabor R. F. Self-Assembly of Long-Chain Betaine

- Surfactants: Effect of Tailgroup Structure on Wormlike Micelle Formation // *Langmuir*. 2018. V. 34. №3. P.970–977.
12. Worthen A.J., Foster L.M., Dong J., Bollinger J.A., Peterman A.H., Pastora L., Bryant S.L., Truskett T.M., Bielawski C.W., Johnston K.P. Synergistic formation and stabilization of oil-in-water emulsions by a weakly interacting mixture of zwitterionic surfactant and silica nanoparticles // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 984–994.
  13. Staszak K., Wieczorek D., Michocka K. Effect of sodium chloride on the surface and wetting properties of aqueous solutions of cocamidopropyl betaine // *J. Surfact. Deterg.* 2014. V. 18. P. 321–328.
  14. Durán-Álvarez A., Maldonado-Domínguez M., González-Antonio O., Durán-Valencia C., Romero-Ávila M., Barragán-Aroche F., Lopez-Ramirez S. Experimental-Theoretical Approach to the Adsorption Mechanisms for Anionic, Cationic and Zwitterionic Surfactants at the Calcite-Water Interface // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 11. P. 2608–2616.
  15. Danov K.D., Kralchevska S.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (betaine): surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 5445–5453.
  16. Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. Synergistic sphere-to rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocamidopropyl betaine // *Langmuir*. 2004. V.20. P. 565–571.
  17. Bhattacharjee G., Kushwaha O. S., Kumar A., Khan M. Y., Patel J. N., Kumar R. Effects of Micellization on Growth Kinetics of Methane Hydrate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 13. P.3687–3698.
  18. Baruah A., Chauhan G., Ojha K., Pathak A. K. Phase Behavior and Thermodynamic and Rheological Properties of Single- (SDS) and Mixed-Surfactant (SDS + CAPB)-Based Fluids with 3-Methylbutan-1-ol as the



- Cosurfactant and Pine Oil as the Organic Phase // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 51. P.19765–19774.
19. Lu H., Yuan M., Fang B., Wang J., Guo Y. Wormlike Micelles in Mixed Amino Acid-Based Anionic Surfactant and Zwitterionic Surfactant Systems // *J. Surfact. Deterg.* 2015. V. 18. P. 589–596.
  20. Amin S., Blake S., Kennel R. C., Lewis E. N. Revealing New Structural Insights from Surfactant Micelles through DLS, Microrheology and Raman Spectroscopy // *Materials.* 2015. V. 8. № 6. P. 3754–3766.
  21. Georgieva G. S., Anachkov S. E., Lieberwirth I., Koynov K., Kralchevsky P. A. Synergistic Growth of Giant Wormlike Micelles in Ternary Mixed Surfactant Solutions: Effect of Octanoic Acid // *Langmuir.* 2016. V. 32 №48. P. 12885–12893.
  22. Anachkov S. E., Georgieva G. S., Abezgauz L., Danino D., Kralchevsky P. A. Viscosity Peak due to Shape Transition from Wormlike to Disklike Micelles: Effect of Dodecanoic Acid // *Langmuir.* 2018. V.34. P. 4897–4907.
  23. Tzocheva S. S., Kralchevsky P. A., Danov K. D, Georgieva G. S., Post A. J., Ananthapadmanabhan K. P. Solubility limits and phase diagrams for fatty acids in anionic (SLES) and zwitterionic (CAPB) micellar surfactant solutions // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2012. № 369. P. 274–286.
  24. Mitrinova Z., Tcholakova S., Golemanov K., Denkov N., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K.P. Surface and foam properties of SLES + CAPB + fatty acid mixtures: Effect of pH for C12–C16 acids // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2013. V.438. P. 186–198
  25. Golemanov K., Denkov N. D., Tcholakova S., Vethamuthu M., Lips A. Surfactant Mixtures for Control of Bubble Surface Mobility in Foam Studies // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 9956–9961.
  26. EN 13270:2001 Вещества поверхностно-активные. Определение содержания активного вещества в алкилдиметилбетаинах.

27. Danov K.D., Kralchevska S.D., Kralchevsky P.A., Broze G., Mehreteab A. Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 2. Sodium Dodecylbenzene Sulfonate and Dodecylbenzene // *Langmuir*. 2003. V.19. P. 5019–5030.
28. Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte Solutions*. New York: Academic Press, 1959. 559 p.
29. Weast R.C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 69<sup>th</sup> Edition*. Boca Raton: CRC Press Inc., 1988. 2400 p.
30. 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. 82–107.
31. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Коллоидно-химические свойства смесей индивидуальных натриевых мыл с алкилполиглюкозидами // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2010. Т.53. №2. С.56–59.
32. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю. Точки Крафта некоторых смесей на основе индивидуальных натриевых мыл // *Коллоид. журн.* 1995. Т.57. №2. С. 272–274.
33. Glukhareva N.A., Pletnev M.Y. Krafft points of some binary soap-dispersant mixtures // *Tenside Surf. Det.* 1996. V.33. №4. P.315–318.
34. Schwuger M.J. Einfluß von Gegenionen auf die Krafft-Punkte und die Adsorption von n-Tetradecylsulfaten // *Kolloid – Z.Z. für Polym.* 1969. b.233. №1-2. S.979-985.
35. Гермашева И.И., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е., Прохорова Г.В. Взаимодействие L-лизина с алкилсульфатами натрия в водных растворах // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.28. №20. С.94–100.
36. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. №11. P.1984 – 1190.