

ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

А.А.Котенко, С.Л.Хилько, В.А.Михайлов

TENSIOMETRIC AND RHEOLOGIC PROPERTIES OF BIS-IMIDAZOLIUM SURFACTANTS AT THE WATER/AIR INTERFACE

A.A.Kotenko, S.L.Khil'ko, V.A.Mikhailov

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, sv-hilko@yandex.ru

Методами формы висячей капли и осциллирующей капли исследованы тензиометрические и дилатационные реологические характеристики растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с предельно короткими мостиковыми фрагментами на границе раздела жидкость — газ. Показана высокая поверхностная активность растворов таких ПАВ, которая на 3 порядка выше, чем в растворах цетилтриметиламмоний бромида. Выявлены высокие значения дилатационного модуля вязкоупругости растворов ПАВ, которые возрастают с уменьшением длины мостикового фрагмента. Предложена вероятная причина высоких значений модуля вязкоупругости дикатионных ПАВ с цетильными заместителями.

Ключевые слова: дикатионные ПАВ, диимидазолиевые ПАВ, мостиковые фрагменты, поверхностное натяжение, поверхностная вязкоупругость, тензиометрия, дилатационная реология

Для цитирования: Котенко А.А., Хилько С.Л., Михайлов В.А. Тензиометрические и реологические характеристики растворов диимидазолиевых пав на границе раздела жидкость — газ // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2020. №5(121). С. 85-87. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).85-87](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).85-87).

Tensiometric and dilational rheologic properties of dicationic imidazolium salts with shortest spacers in water solutions were studied at the air-water interface by pendant drop method. High surface activity of these compounds was revealed, exceeding conventional cetyltrimethylammonium bromide by 3 orders of magnitude. Large values of dilational viscoelastic moduli have been found, which rise with spacers contraction. Probable cause for high dilational moduli of cetyl substituted dicationic surfactants proposed.

Keywords: dicationic surfactants, bis-imidazolium surfactants, spacers, surface tension, viscous elasticity, tensiometry, dilational rheology

For citation: Kotenko A.A., Khil'ko S.L., Mikhailov V.A. Tensiometric and rheologic properties of bis-imidazolium surfactants at the water/air interface // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2020. №5(121). С.85-87. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).85-87](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).85-87).

Введение

Дикатионные ПАВ представляют собой соединения, которые состоят из двух гидрофильных головных групп и двух гидрофобных хвостов, соединенных мостиком (спейсер), который ковалентно связывает фрагменты дифильных молекул по полярным группам или вблизи этих групп. Свойства дикатионных ПАВ определяются типом гидрофильных групп, длиной углеводородных заместителей и, в значительной степени, размерами и структурой мостиковых фрагментов [1-5]. Мостик может быть гидрофильным или гидрофобным, жестким или гибким. Интерес к димерным ПАВ определяется их резкими отличиями от мономерных аналогов. Димерные ПАВ характеризуются высокой поверхностной активностью на межфазных границах, что определяется более низкими значениями поверхностного натяжения и величиной критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а также эффективной способностью к эмульгированию и солюбилизации [6-8].

В литературе имеются сведения о взаимосвязи между структурой мостиковых фрагментов различных димерных ПАВ со свойствами их поверхностных

слоев [2,9]. Влияние структуры мостикового фрагмента на тензиометрические свойства диимидазолиевых ПАВ достаточно хорошо изучено на примере углеводородных мостиков большого размера с количеством метиленовых групп больше 6 [10-13]. Однако дилатационные реологические свойства поверхности раздела фаз растворов димерных ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами не изучены, тогда как эти характеристики позволяют получать новую важную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев.

Целью работы было исследование тензиометрических и дилатационных реологических характеристик поверхностных слоев диимидазолиевых ПАВ с цетилсодержащими радикалами и предельно короткими мостиковыми фрагментами методом динамической тензиометрии и дилатационной реометрии.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты дикатионные имидазолиевые ПАВ с цетилсодержащими радикалами и мостиковыми фрагментами с количеством метиленовых групп (m) от 2 до 4. Общая формула таких ПАВ приведена на рис.1.

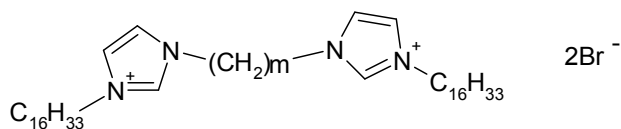


Рис.1. Общая формула дикаationных имидазолиевых ПАВ, $m = 2, 3, 4$ (дибромиды 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-алканов)

Равновесное поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов имидазолиевых ПАВ измеряли методом формы висющей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) [14].

Для определения модуля дилатационной вязкоупругости ($|E|$, мН/м) поверхностных слоев ПАВ на границе раздела водный раствор—воздух использовали метод формы осциллирующей висющей капли (тензиометр PAT-2P, SINTERFACE Technologies, Germany) [14,15]. После достижения адсорбционного равновесия площадь капли подвергалась периодической синусоидальной деформации (осцилляции) малой амплитуды с частотой осцилляции в диапазоне от 0,01 до 0,5 Гц. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями капли анализировали с помощью преобразования Фурье, которое входит в программное обеспечение тензиометра [14,15].

Дилатационный модуль $|E|$ характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение.

Растворы ПАВ готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение $72,0 \pm 0,2$ мН/м.

Результаты и их обсуждение

На рис.2 приведены изотермы равновесного поверхностного натяжения от концентрации для диимидазолиевых ПАВ с разной длиной мостикового фрагмента. Поверхностная активность исследуемых ПАВ довольно высока. Рассчитанные по экспериментальным зависимостям $\gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ) для этих ПАВ приведены в табл.1.

Таблица 1
Значения ККМ дикаationных имидазолиевых ПАВ с разной длиной мостикового фрагмента

ПАВ	ККМ, моль/л	γ_p , мН/м
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-этана ($m = 2$)	$3,8 \times 10^{-6}$	30
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-пропана ($m = 3$)	$3,2 \times 10^{-6}$	32
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-бутана ($m = 4$)	$2,5 \times 10^{-6}$	36
Цетилтриметиламмоний бромид	10^{-3}	37

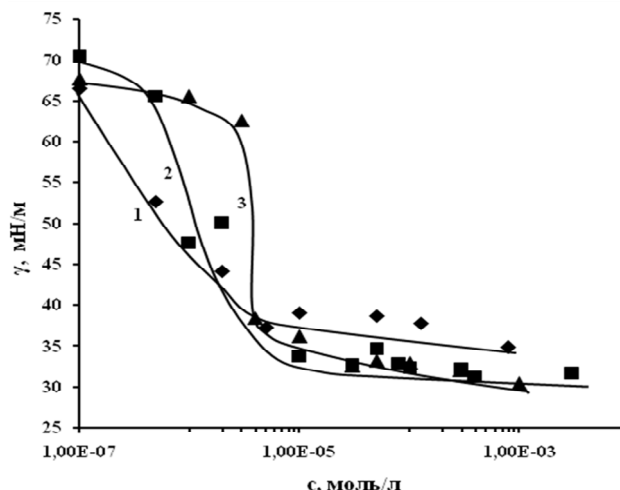


Рис.2. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов дикаationных имидазолиевых ПАВ с различной длиной мостикового фрагмента от концентрации. m : 1 — 4, 2 — 3, 3 — 2

Как следует из этих данных, диимидазолиевые ПАВ обладают высокой поверхностной активностью. Величина их ККМ на три порядка ниже такого значения для цетилтриметиламмоний бромида и мало зависит от размера мостикового фрагмента. Величина равновесного поверхностного натяжения γ_p несколько снижается при уменьшении длины мостикового фрагмента.

На рис.3 приведены зависимости дилатационного модуля вязкоупругости от концентрации, а в табл.2 — максимальные значения величин $|E|$ для диимидазолиевых ПАВ с разной длиной мостикового фрагмента и, для сравнения, значение $|E|_{\text{max}}$ для промышленно важного катионного ПАВ — цетилтриметиламмоний бромида.

Как следует из приведенных данных, величины модуля вязкоупругости для исследованных ПАВ достаточно высоки, возрастают с уменьшением длины мостикового фрагмента и существенно превышают значения $|E|_{\text{max}}$ для цетилтриметиламмоний бромида. Высокие значения модуля вязкоупругости могут быть связаны с высокой способностью таких молекул к образованию прочных поверхностных слоев.

Таблица 2
Максимальные значения модуля вязкоупругости для ПАВ

ПАВ	$ E _{\text{max}}$, мН/м
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-этана ($m = 2$)	128
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-пропана ($m = 3$)	106
Дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-бутана ($m = 4$)	89
Цетилтриметиламмоний бромид	60

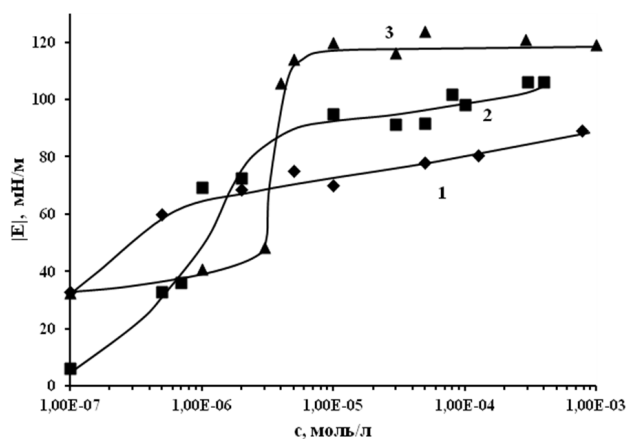


Рис.3. Изменение величины модуля вязкоупругости растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с различной длиной мостикового фрагмента от концентрации. m : 1 — 4, 2 — 3, 3 — 2

В работах [16,17] показано, что свойства адсорбционных пленок ПАВ определяются не только концентрацией молекул в поверхностном слое, но и связаны с молекулярным расположением и изменением ориентации ПАВ на поверхности раздела фаз. Так, например, разветвленные гидрофобные алкильные заместители бетаиновых молекул способны усиливать межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое и тем самым способствовать росту динамического модуля вязкоупругости [16].

Объяснение высокой поверхностной активности димерных ПАВ заключается в предположении о специфической ориентации гидрофобных и гидрофильных фрагментов, а именно, в растворе молекула «складывается» таким образом, что алкильные «хвосты» оказываются вытянутыми параллельно друг другу, а заряженные фрагменты образуют квази-единую головную группу [18,19]. Для предельно коротких мостиковых фрагментов такая конфигурация невозможна в силу их высокой жесткости. Можно предположить, что при образовании поверхностного слоя молекулы таких дикатионных имидазолиевых ПАВ будут способны к более сильным взаимодействиям между цетильными группами в силу жесткости мостикового фрагмента и, возможно, специфики образования мицеллярной фазы в объеме раствора.

1. Menger F.M., Keiper J. Gemini surfactants. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, vol. 39, no 11, pp. 1906-1920.

2. Menger F.M., Keiper J.S., Azov V. Gemini Surfactants with Acetylenic Spacers. *Langmuir*, 2000, vol. 16, no 5, pp. 2062-2067.
3. Hait S.K., Moulik S.P. Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules. *Current Science*, 2002, vol. 82, no 9, pp. 1101-1111.
4. Sekhon B.S. Gemini (dimeric) surfactants. *Resonance*, 2004, vol. 9, no 3, pp. 42-49.
5. Kamal M. S. Review of Gemini Surfactants: Potential Application in Enhanced Oil Recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, vol. 19, pp. 223-236.
6. Tariq M., Freire M.G., Saramago B. et al. Surface Tension of Ionic Liquids and Ionic Liquid Solution. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no 2, pp. 829-868.
7. Fan Ya-Xun, Han Yu-Chun, Wang Yi-Lin. Effects of molecular structures on aggregation behavior of Gemini surfactants in aqueous solutions. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, vol. 32, no 1, pp. 214-226.
8. Wang P., Pei S., Wang M. et al. Coarse-grained molecular dynamics study on the self-assembly of Gemini surfactants: the effect of spacer length. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, vol. 19, no 6, pp. 4462-4468.
9. Sood R., Alakoskela J.-M., Sood A. et al. Effect of spacer length on the specificity of counterion-cationic gemini surfactant interaction. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 2012, vol. 1, no 1, pp. 13-24.
10. Anderson J.L., Ding R.F., Ellern A. et al. Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, v.127, no2, p.593-604.
11. Frizzo C.P., Gindri I.M., Bender C. R. et al. Effect on aggregation behavior of long-chain spacers of dicationic imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, vol. 468, pp. 285-294.
12. Hennemann B.L., Bender C.R., Salbego P.R.S. et al. Models for understanding the structural effects on the cation-anion interaction strength of dicationic ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 252, pp. 184-193.
13. Moosavi M., Khashei F., Sharifi A., Mirzaei M. The effects of temperature and alkyl chain length on the density and surface tension of the imidazolium-based geminal dicationic ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, vol. 107, pp. 1-7.
14. Loglio G., Pandolfini P., Miller R. et al. *Novel Methods to Study Interfacial Layers*. Amsterdam, Elsevier, 2001.
15. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R. et al. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry. *Advances in Colloid Interface Science*, 2007, vol. 134-135, pp. 322-329.
16. Zhou Z.-H., Ma D.-Sh., Zhang Q. et al. Surface dilatational rheology of betaine surfactants: Effect of molecular structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 538, pp. 739-747.
17. Pei X., Zhang Q., Liu Z. et al. Surface dilatational properties of Gemini surfactants containing multiple hydroxyl groups. *Colloid & Polymer Science*, 2016, vol. 294, pp. 1405-1412.
18. Fuhrhop J-H., Wang T. Bolaamphiphiles. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, no 6, pp. 2901-2938.
19. Pal A., Datta S., Aswal V.K., Bhattacharya S. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, vol. 116, no 44, pp. 13239-13247.