

УДК 544.35

**КОНДУКТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НАТРІЙ
ДІОКТИЛСУКЦИНАТОСУЛЬФОНАТУ ЗА НАЯВНОСТІ
ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ**

О. Цюпко*, О. Бурка, М. Солтис

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olesya.cyupko.96@gmail.com*

Досліджено термодинамічні параметри процесу міцелоутворення у бінарних сумішах аніонної ПАР натрій діоктилсукцинатосульфону (NaDSS) – полімер, де в якості полімеру було використано поліметакрилову кислоту (ПМАК) та полівініловий спирт (ПВС). З використанням кондуктометричного політермічного поліконцентраційного методу визначено особливості прояву міжмолекулярних взаємодій у цих системах. Розраховано деякі показники, що характеризують процеси асоціативних взаємодій у розчинах, а саме критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ), ступінь зв'язування протиіонів міцелами (β), стандартну ентропію (ΔS) та ентальпію міцелоутворення (ΔH), вільну енергію Гіббса (ΔG) [1–3].

Ключові слова: натрій діоктилсукцинатосульфону, полівініловий спирт, поліметакрилова кислота, кондуктометричний політермічний поліконцентраційний метод, міжмолекулярна взаємодія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.433>

Одним з актуальних і важливих завдань фізичної хімії розчинів є дослідження фізико-хімічних показників процесу міжмолекулярної взаємодії поверхнево-активних речовин (ПАР) та їх сумішей із полімерами, які мають широке практичне застосування [4, 5]. Поряд із цим важливу роль відіграє вивчення термодинамічних функцій на основі експериментальних даних та їх залежностей від багатьох чинників [6]. У нашій праці вивчено особливості міжмолекулярної взаємодії водних бінарних сумішей натрій діоктилсукцинатосульфону–поліметакрилова кислота і натрій діоктилсукцинатосульфону–полівініловий спирт з використанням кондуктометричного політермічного поліконцентраційного методу [7]. Цей метод є достатньо інформативним у дослідженні індивідуальних розчинів ПАР, а також їх сумішей із полімерами, що дає змогу визначити межі колоїдної розчинності та паралельно межі їх прояву.

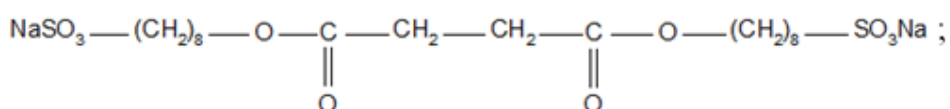
За концентрації, що відповідає ККМ, на залежностях простежується перегин, зумовлений утворенням сферичних іонних міцел. Рухливості іонних міцел менші за рухливість іонів і, крім того, значна частина протиіонів перебуває у щільному шарі

Гельмгольца, що суттєво зменшує електропровідність розчину ПАР. Тому за збільшення концентрації ПАР понад ККМ еквівалентна електропровідність різко зменшується, а зростання питомої електропровідності значно послаблюється [8].

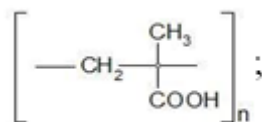
У дослідженнях використано такі речовини:

- аніоногенну ПАР–натрій діоктилсукцинатосульфонат (NaDSS).

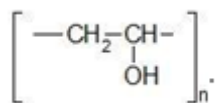
ККМ χ = $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Молекулярна маса – 546 г/моль. Хімічна формула:



- поліметакрилову кислоту (ПМАК). Молекулярна маса $\approx 35\,000$ г/моль. Елементарна ланка:



- полівініловий спирт (ПВС). Молекулярна маса 4 400 г/моль. Елементарна ланка:



Вихідні розчини індивідуальної ПАР, а також полімерів ПМАК і ПВС (з розрахунку на елементарну ланку) готували шляхом розчинення необхідної наважки речовини у потрібній кількості дистильованої води з питомою електропровідністю не більше 0,25 мСм/м. Бінарні суміші ПАР–полімер готували шляхом змішування водних розчинів поверхнево–активної речовини і відповідних полімерів у необхідній кількості дистильованої води. У виготовленні сумішей дотримувалися такого порядку змішування: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaDSS} + \text{полімер}$. Приготовлені розчини витримували за кімнатної температури протягом 24 год.

Електропровідність визначали за допомогою кондуктометра N 5721 М з датчиком N-5981 з графітовими електродами. Після кожних вимірювань датчик ретельно промивали великою кількістю дистильованої води. Градування приладу проводили за 0,01 Н розчином КСІ, виготовленого на дистильованій воді з фіксаналу.

Питому електропровідність досліджуваних розчинів вимірювали повільно нагріваючи їх в інтервалі температур $T = 281^\circ\text{C} \div 343 \text{ K}$, $\Delta T = 2 \text{ K}$. Похибка вимірювання температури 5 %. Похибка вимірювання питомої електропровідності 3 %. У роботі використовували кондуктометричний політермічний поліконцентраційний метод [9], який дає змогу одночасно визначити температурні і концентраційні параметри ККМ.

На рис. 1–5 наведено політерми питомої електропровідності водних розчинів як індивідуальної NaDSS, так і в присутності полімерів – ПМАК і ПВС, відповідно. Помітно, що з підвищенням температури питома електропровідність зростає внаслідок підвищення рухливості іонів.

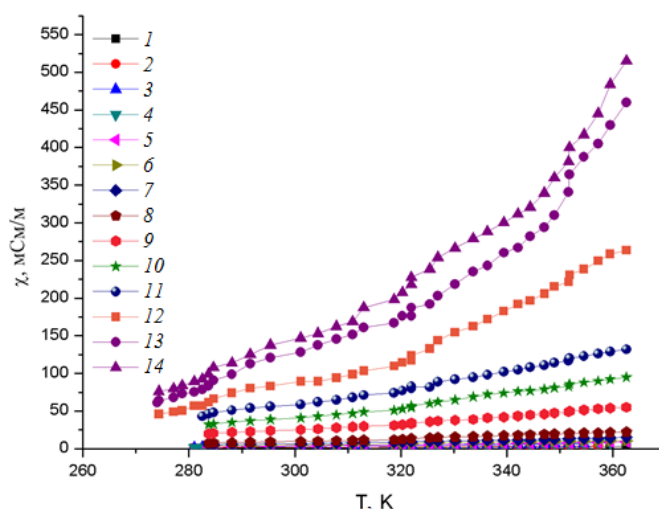


Рис. 1. Політерми питомої електропровідності водних розчинів індивідуальної NaDSS за концентрацій ПАР, моль/л: 1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$; 8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$
 Fig. 1. Polymers of specific electrical conductivity of aqueous solutions individual NaDSS for concentrations of surfactant, mol/l: 1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$; 8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$

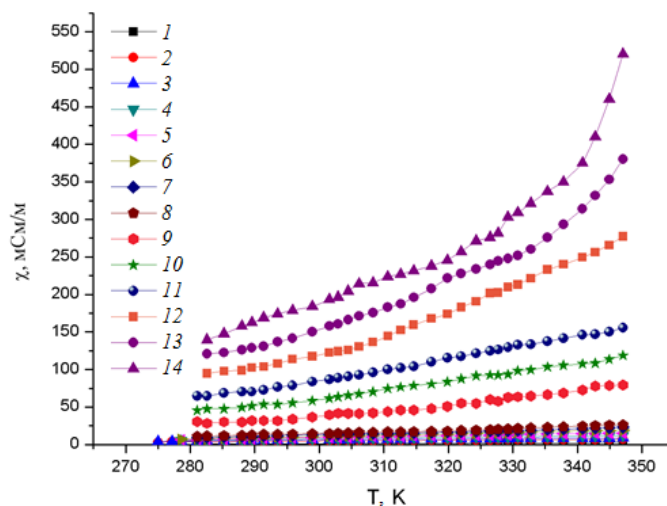


Рис. 2. Політерми питомої електропровідності бінарних розчинів NaDSS+ПВС у присутності $1 \cdot 10^{-4}$ М ПВС за концентрації ПАР, моль/л: 1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$; 8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$
 Fig. 2. Polymers of specific conductivity of binary NaDSS+PVA solutions in the presence of $1 \cdot 10^{-4}$ М PVA at concentrations of surfactant, mol/l: 1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$; 8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$

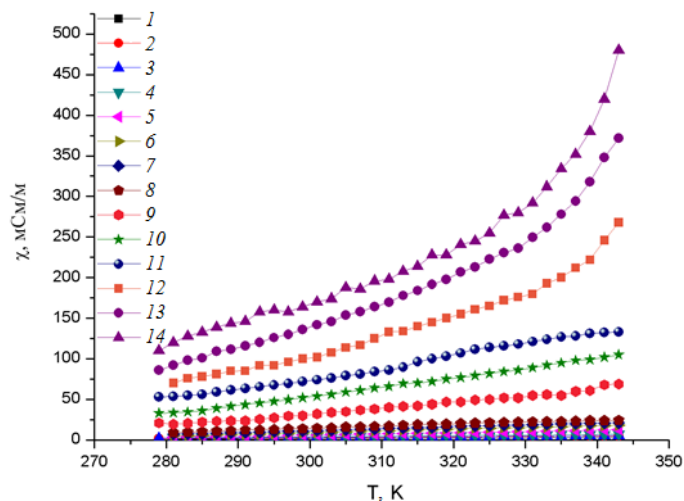


Рис. 3. Політерми питомої електропровідності бінарних розчинів NaDSS+ПВС у присутності $1 \cdot 10^{-2}$ М ПВС за концентрації ПАР, моль/л:

1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$;
8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$

Fig. 3. Polymers of specific conductivity of binary NaDSS+PVA solutions in the presence of $1 \cdot 10^{-2}$ M PVA at concentrations of surfactant, mol/l:

1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$;
8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$

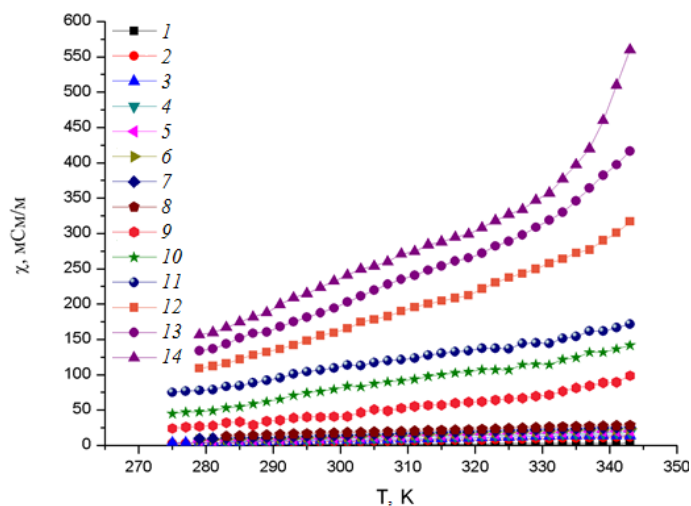


Рис. 4. Політерми питомої електропровідності бінарних розчинів NaDSS+ПМАА у присутності $1 \cdot 10^{-4}$ М ПМАА за концентрації ПАР, моль/л:

1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$;
8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$

Fig. 4. Polymers of specific conductivity of binary NaDSS+PMAA solutions in the presence of $1 \cdot 10^{-4}$ M PMAA at concentrations of surfactant, mol/l:

1–0; 2– $1 \cdot 10^{-5}$; 3– $4 \cdot 10^{-5}$; 4– $7 \cdot 10^{-5}$; 5– $1 \cdot 10^{-4}$; 6– $4 \cdot 10^{-4}$; 7– $7 \cdot 10^{-4}$;
8– $1 \cdot 10^{-3}$; 9– $4 \cdot 10^{-3}$; 10– $7 \cdot 10^{-3}$; 11– $1 \cdot 10^{-2}$; 12– $4 \cdot 10^{-2}$; 13– $7 \cdot 10^{-2}$; 14– $1 \cdot 10^{-1}$

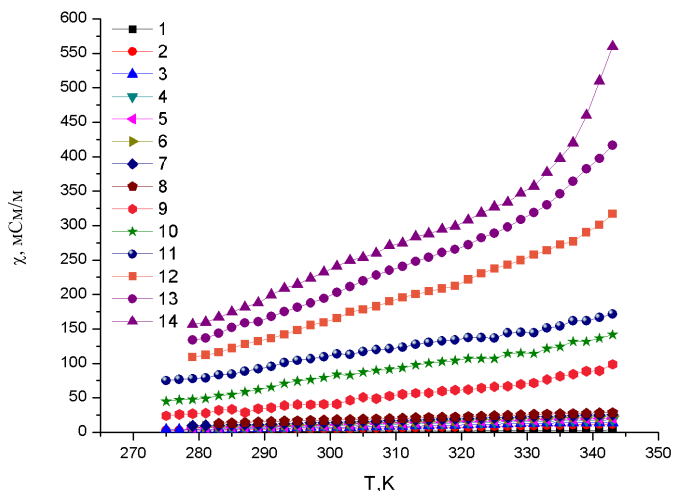


Рис. 5. Політерми питомої електропровідності бінарних розчинів NaDSS+ПМАК

у присутності $1 \cdot 10^{-2}$ М ПМАК за концентрації ПАР, моль/л:

1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $4 \cdot 10^{-5}$; 4 – $7 \cdot 10^{-5}$; 5 – $1 \cdot 10^{-4}$; 6 – $4 \cdot 10^{-4}$; 7 – $7 \cdot 10^{-4}$;
8 – $1 \cdot 10^{-3}$; 9 – $4 \cdot 10^{-3}$; 10 – $7 \cdot 10^{-3}$; 11 – $1 \cdot 10^{-2}$; 12 – $4 \cdot 10^{-2}$; 13 – $7 \cdot 10^{-2}$; 14 – $1 \cdot 10^{-1}$

Fig. 5. Polymers of specific conductivity of binary NaDSS+PMAA solutions in the presence of $1 \cdot 10^{-2}$ М PMAA at concentrations of surfactant, mol/l:

1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $4 \cdot 10^{-5}$; 4 – $7 \cdot 10^{-5}$; 5 – $1 \cdot 10^{-4}$; 6 – $4 \cdot 10^{-4}$; 7 – $7 \cdot 10^{-4}$;
8 – $1 \cdot 10^{-3}$; 9 – $4 \cdot 10^{-3}$; 10 – $7 \cdot 10^{-3}$; 11 – $1 \cdot 10^{-2}$; 12 – $4 \cdot 10^{-2}$; 13 – $7 \cdot 10^{-2}$; 14 – $1 \cdot 10^{-1}$

Проводячи перерізи на політермах, знаходили значення питомої електропровідності залежно від концентрації для різних температур. Отже, будували ізотерми електропровідності, які наведені на рис. 6.

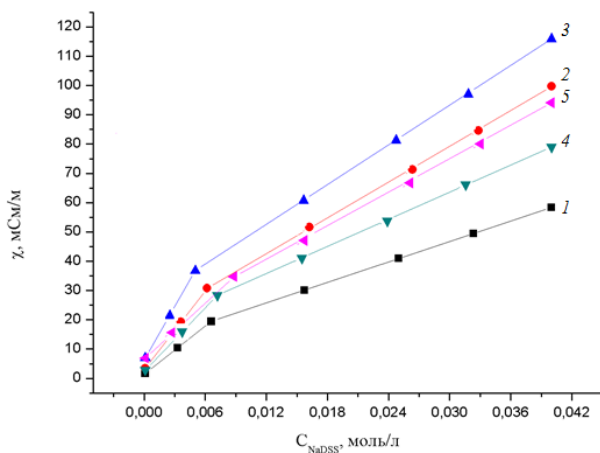


Рис. 6. Ізотерми електропровідності водних розчинів:

1 – NaDSS+H₂O; 2 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-4}$ М ПМАК; 3 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-2}$ М ПМАК; 4 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-4}$ М ПІВС; 5 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-2}$ М ПІВС при 283 К

Fig. 6. Isotherms of electrical conductivity of aqueous solutions:

1 – NaDSS+H₂O; 2 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-4}$ М PMAA; 3 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-2}$ М PMAA; 4 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-4}$ М PVA; 5 – NaDSS+ $1 \cdot 10^{-2}$ М PVA at 283 К

За точкою перегину на залежності $\chi = f(C)$ визначали ККМ, а за відношенням тангенсів прямолинійних ділянок післяміцелярної і доміцелярної області з використанням методу Фрама [10] розраховували ступінь зв'язування протиіонів (β). Числові значення ККМ і β для систем NaDSS+H₂O, а також NaDSS+ПМАК і NaDSS+ПВС подано у табл. 1 і 2, відповідно.

Таблиця 1

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) і ступінь зв'язування протиіонів (β) систем NaDSS+H₂O і NaDSS+ПМАК

Table 1

The critical concentration of micelles (CCM) and the degree of anti-ion binding (β) of NaDSS + H₂O and NaDSS + PMAA systems

T, K	NaDSS+H ₂ O			NaDSS+10 ⁻⁴ М ПМАК			NaDSS+10 ⁻² М ПМАК		
	ККМ·10 ³ , моль/л	χ , мСм/м	β	ККМ·10 ³ , моль/л	χ , мСм/м	β	ККМ·10 ³ , моль/л	χ , мСм/м	β
283	6,58	19,45	0,57	6,17	30,75	0,55	5,01	36,79	0,63
293	6,79	22,83	0,45	6,52	49,82	0,73	5,33	52,04	0,69
303	7,12	28,40	0,45	6,90	56,27	0,68	5,79	67,92	0,69
313	7,84	40,04	0,53	7,50	79,34	0,73	6,40	85,18	0,70
323	8,97	58,56	0,59	8,25	105,47	0,74	7,03	107,19	0,72
333	10,00	75,42	0,59	9,32	130,54	0,72	7,90	137,67	0,74
343	10,89	89,90	0,38	10,20	199,01	0,82	8,62	210,39	0,85

Таблиця 2

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) і ступінь зв'язування протиіонів (β) систем NaDSS+H₂O і NaDSS+ПВС

Table 2

The critical concentration of micelles (CCM) and the degree of anti-ion binding (β) of NaDSS + H₂O and NaDSS + PVA systems

T, K	NaDSS+H ₂ O			NaDSS+10 ⁻⁴ М ПВС			NaDSS+10 ⁻² М ПВС		
	ККМ·10 ³ , моль/л	χ , мСм/м	β	ККМ·10 ³ , моль/л	χ , мСм/м	β	ККМ·10 ³ , моль/л	χ , мСм/м	β
283	6,58	19,45	0,57	7,17	28,35	0,57	8,82	34,76	0,40
293	6,79	22,83	0,45	7,90	38,39	0,62	9,93	49,67	0,54
303	7,12	28,40	0,45	8,56	54,23	0,70	10,70	64,20	0,60
313	7,84	40,04	0,53	9,46	75,63	0,73	11,80	79,26	0,54
323	8,97	58,56	0,59	10,40	99,26	0,76	12,60	101,8	0,57
333	10,01	75,42	0,59	11,40	120,11	0,74	13,70	126,39	0,56
343	10,89	89,90	0,38	12,50	162,37	0,75	14,70	186,4	0,62

З наведених у табл. 1 і 2 даних побудовано залежності ККМ і ступеня зв'язування протиіонів від температури для систем NaDSS+H₂O, NaDSS+ПМАК і NaDSS+ПВС, зображені на рис. 7, 8 та 9. Визначено, що з підвищенням температури питома електропровідність і ККМ зростає. Критична концентрація міцелоутворення бінарних розчинів NaDSS+ПМАК порівняно з критичною концентрацією індивідуальних розчинів зменшується. Виявлено, що в системі NaDSS+ПМАК за підвищення вмісту ПМАК ККМ суміші зменшується, а у випадку системи NaDSS+ПВС за збільшення кількості ПВС, навпаки, збільшується.

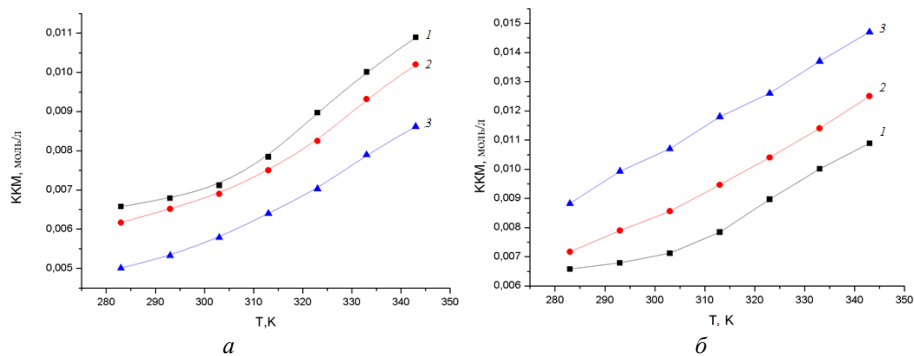


Рис. 7. Залежності ККМ від температури для систем:
 а: 1 – NaDSS+H₂O; 2 – NaDSS+1·10⁻⁴ М ПМАК; 3 – NaDSS+1·10⁻² М ПМАК;
 б: 1 – NaDSS+H₂O; 2 – NaDSS+1·10⁻⁴ М ПВБ; 3 – NaDSS+1·10⁻² М ПВБ
 Fig. 7. Dependence of CCM on temperature for systems:
 а: 1 – NaDSS+H₂O; 2 – NaDSS+1·10⁻⁴ М PMAA; 3 – NaDSS+1·10⁻² М PMAA;
 б: 1 – NaDSS+H₂O; 2 – NaDSS+1·10⁻⁴ М PVA; 3 – NaDSS+1·10⁻² М PVA

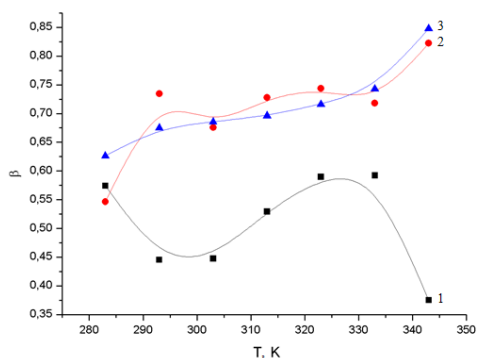


Рис. 8. Вплив ПМАК на ступінь зв'язування протиіонів у системі NaDSS+ПМАК за концентрацій полімеру, моль/л: 1 – 0; 2 – 1·10⁻⁴; 3 – 1·10⁻²
 Fig. 8. Influence of PMAA on the degree of anti-ion binding in NaDSS+PMAA system for polymer concentrations, mol/l: 1 – 0; 2 – 1·10⁻⁴; 3 – 1·10⁻²

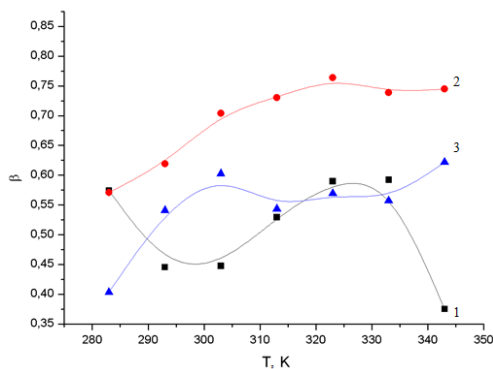


Рис. 9. Вплив ПВБ на ступінь зв'язування протиіонів у системі NaDSS+ПВБ за концентрацій полімеру, моль/л: 1 – 0; 2 – 1·10⁻⁴; 3 – 1·10⁻²
 Fig. 9. Influence of PVA on the degree of anti-ion binding in NaDSS+PVA system for polymer concentrations, mol/l: 1 – 0; 2 – 1·10⁻⁴; 3 – 1·10⁻²

Згідно з квазіхімічним підходом [11], отримуємо вираз для розрахунку вільної енергії Гіббса процесу міцелютворення:

$$\Delta G_{\text{mic}} = (1+\beta)RT \ln(\text{KKM}) + \beta RT \ln(m) \quad (1)$$

де m – заряд протиіонів; β – ступінь зв'язування протиіонів; R – універсальна газова стала; T – температура.

Стандартну ентальпію та ентропію міцелютворення розраховують за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{mic}} = -RT^2(1+\beta) \cdot \left(\frac{\partial \ln \text{KKM}}{\partial T} \right)_p; \quad (2)$$

$$\ln \text{KKM} = \text{const} + \frac{\Delta H_{\text{mic}}}{(1+\beta)RT}. \quad (3)$$

Далі можна розрахувати ентропію:

$$\Delta S_{\text{mic}} = \frac{\Delta H_{\text{mic}} - \Delta G_{\text{mic}}}{T}. \quad (4)$$

У табл. 3 і 4 наведено розраховані значення відповідних термодинамічних функцій процесу міцелютворення для систем NaDSS+H₂O, NaDSS+ПМАК і NaDSS+ПВС.

Таблиця 3

Термодинамічні функції систем NaDSS+H₂O і NaDSS+ПМАК

Table 3

T, K	Thermodynamic functions of NaDSS + H ₂ O and NaDSS + PMAA systems								
	NaDSS+H ₂ O			NaDSS+10 ⁻⁴ М ПМАК			NaDSS+10 ⁻² М ПМАК		
	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)
283	17,67	11,32	22,44	17,62	11,12	22,97	19,24	11,69	26,68
293	16,82	10,39	21,95	20,02	12,47	25,78	20,33	12,12	28,03
303	17,25	10,41	22,58	19,82	12,05	25,66	20,68	12,12	28,24
313	18,34	11,0	23,46	20,68	12,42	26,39	21,04	12,19	28,25
323	19,03	11,43	23,51	21,08	12,54	26,45	21,51	12,34	28,4
333	19,16	11,45	23,15	20,86	12,35	25,55	21,93	12,53	28,23
343	16,98	9,89	20,68	22,20	13,10	26,53	23,37	13,29	29,41

Таблиця 4

Термодинамічні функції систем NaDSS+H₂O і NaDSS+ПВС

Table 4

Thermodynamic functions of NaDSS + H₂O and NaDSS + PVA systems

T, K	Thermodynamic functions of NaDSS + H ₂ O and NaDSS + PVA systems								
	NaDSS+H ₂ O			NaDSS+10 ⁻⁴ М ПВС			NaDSS+10 ⁻² М ПВС		
	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)
283	17,67	11,32	22,44	17,32	11,3	21,29	14,96	10,09	17,21
293	16,82	10,39	21,95	18,05	11,64	21,86	16,40	11,08	18,15
303	17,25	10,41	22,58	19,20	12,25	22,95	17,27	11,52	18,95
313	18,34	11,0	23,46	19,67	12,44	23,09	16,85	11,10	18,38
323	19,03	11,43	23,51	20,21	12,69	23,29	17,37	11,28	18,85
333	19,16	11,45	23,15	20,12	12,5	22,88	17,43	11,2	18,71
343	16,98	9,89	20,68	20,34	12,55	22,7	18,29	11,66	19,32

З таблиць простежуємо, що зміна вільної енергії Гіббса процесу міцелютворення у випадку поліметакрилової кислоти за збільшення її вмісту проявляє тенденцію до збільшення, а у випадку NaDSS-ПВС чіткої закономірності

для ΔG не простежується. У системі NaDSS–ПМАК помітне зростання ентропії міцелоутворення в той час, як у випадку NaDSS–ПВС ΔS , понижується. Таку поведінку ΔS для ПМАК і ПВС можна пояснити різною зміною конформації макромолекул у структурі змішаних міцел.

Проведено дослідження температурної залежності питомої електропровідності індивідуальної аніонної ПАВ (NaDSS), а також бінарних розчинів NaDSS+ПМАК і NaDSS+ПВС. Встановлено, що з підвищенням температури, питома електропровідність зростає внаслідок підвищення рухливості іонів. На основі проведених вимірювань електропровідності було знайдено ККМ і розраховано ступінь зв'язування іонів в системах NaDSS+H₂O, NaDSS+ПМАК і NaDSS+ПВС. Критична концентрація міцелоутворення для бінарних розчинів NaDSS+ПМАК у порівняно з розчинами NaDSS+H₂O, а зміщується в сторону менших значень. Протилежна закономірність спостерігається для бінарних розчинів NaDSS+ПВС, де ККМ – зростає. Ступінь зв'язування протиіонів у бінарних розчинах NaDSS+ПМАК, порівняно з NaDSS+H₂O зростає, внаслідок збільшення поверхневого заряду міцела, а у випадку розчинів NaDSS+ПВС ступінь зв'язування протиіонів не проявляє чіткої закономірності зміни, що очевидно зумовлене впливом конформації макромолекул ПВС на процес міцелоутворення. Зміна вільної енергії Гіббса у випадку поліметакрилової кислоти при підвищенні її вмісту, проявляє тенденцію до збільшення. Це свідчить про те, що процес комплексоутворення є енергетично вигідним. У випадку NaDSS+ПВС чіткої закономірності для ΔG не простежується.

1. *Kuni F. M., Shchekin A. K., Grinin A. P., Rusanov A. I.* Thermodynamic and kinetic foundations of the micelle formation theory. 2. Direct and reverse transitions of molecular aggregates through the barrier of micelle formation // *Colloid. journal.* 2000. Vol. 62. No. 2. P. 204–211 (in Russian).
2. *Rodríguez J. R., González-Pérez A., Del Castillo J. L.* Thermodynamics of micellization of alkyldimethylbenzylammonium chlorides in aqueous solutions // *J. Coll. Int. Sci.* 2002. Vol. 250. 2. P. 438–443.
DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8362>
3. *Germasheva I. I., Panaeva S. A.* Influence of the structure of a hydrophobic radical on some colloidal-chemical properties of surface-active substances of the sulfosuccinate type // *Colloid. journal.* 1983. Vol. 45. No. 3. P. 546–550 (in Russian).
4. *Corrin M. L., Harkins W. D.* The effect of salts on the critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. No. 3. P. 683–688. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01195a065>
5. *Anoune N., Nouri M., Berrah Y., Gauvrit J.-Y., Lanteri P.* Critical micelle concentrations of different classes of surfactants: A quantitative structure property relationship study // *J. Surfact. Deterg.* 2002. Vol. 5. No. 1. P. 45–53.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11743-002-0204-2>
6. *Mukherjee K., Moulik S. P., Mukherjee D. C.* Thermodynamics of micellization of Aerosol-OT in polar and nonpolar solvents. A calorimetric study // *Langmuir.* 1993. Vol. 9. No. 7. P. 1727–1730. DOI: <https://doi.org/10.1021/la00031a020>
7. *Rusanov A. I.* Micelle formation in aqueous solutions of surface-active substances. St. Petersburg: Chemistry, 1992. (in Russian).

8. *Bhattacharya S., Haldar J.* Microcalorimetric and conductivity studies with micelles prepared from multi-headed pyridinium surfactants // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. No. 13. P. 5747–5751. DOI: <http://doi.org/10.1021/la047072e>
9. *Glukhareva N. A., Kolesnikova E. N., Lukyanova A. N.* Use of conductometry for determination of thermodynamic functions of micelle formation of sodium tridecyl sulfosuccinate // *Scientific bulletins of BelSU. A series of natural sciences*. Belgorod: Publishing house of BelGU, 2006. No. 3. Is. 4. P. 38 (in Russian).
10. *Bugreeva E. V., Evstratova K. I., Kupina N. A.* Practical work on physical and colloid chemistry / podred.prof. K. I. Evstratova. Moscow: High School, 1990. 255 p. (in Russian).
11. *Pletnev M. Yu.* Micelle formation and specific interactions in aqueous solutions of surfactant mixtures // *Advances in colloid chemistry* / ed. A.I. Rusanova. St. Petersburg: Chemistry, 1991. P. 82 (in Russian).

CONDUCTOMETRIC INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF INTERMOLECULAR INTERACTION OF DIOCTYLSUCCINATOSULPHONATE OF SODIUM AND POLYMERS

O. Tsiupko*, O. Burka, M. Soltys

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olesya.cyupko.96@gmail.com*

The urgent task is to study the physico-chemical properties of micelles formation of surfactants (SAS) that have practical application: the determination of thermodynamic micelle formation functions on the basis of experimental data and their dependence on the structure of surfactants. Understanding the dependence of physical and chemical properties of surfactants is the basis for their most effective use in practice.

One of the most important tasks of physical chemistry of solutions is the study of a number of physico-chemical parameters of the process of intermolecular interaction of surfactants (SAS) and their mixtures with polymers that have practical application. In this paper, the features of intermolecular interaction for aqueous binary mixtures of sodium dioctylsuccinatesulphonate (NaDSS)– polymethacrylic acid (PMAA) and sodium dioctylsuccinatesulphonate (NaDSS) – polyvinyl alcohol (PVA) are studied using a conductivity metric polythermal polyconcentration method.

The mobility of surface-active ions, the total number of conductive particles and the charge in the system are reduced and the equivalent electrical conductivity decreases more easily with increasing concentrations

The following substances were used in the studies:

- anionic surfactant (SAS) sodium dioctylsuccinatesulphonate (NaDSS). $CCM_x = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/l. The molecular weight is 546 g/mol.
- polymethacrylic acid (PMAA). Molecular weight $\approx 35\,000$ g/m.
- polyvinyl alcohol (PVA). Molecular weight is 4 400 g/mol.

The most important characteristic of surfactant is the critical concentration of micelles (CCM). CCM is the minimum concentration at which the involuntary formation of micelle in a solution begins. If the practical application of the current start is the micellar system, then it is advisable to use surfactant or a mixture of them at concentrations higher than CCM.

Keywords: sodium dioctylsuccinatesulphonate, polymethacrylic acid, polyvinyl alcohol, conductometric polythermic polyconcentration method, intermolecular interaction.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018