

17. Иванов А.А. Влияние механо-химической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов / А.А. Иванов, Н.В. Юдина, О.И. Ломовский // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309, № 5. — С. 73–77.
18. Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes / Kleinhempel D. // Albrecht-Thaer-Archiv. — 1970. — V. 14, № 1. — P. 3–14.
19. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Черонис Н.Д. — М.: Химия, 1973. — 576 с.
20. Khalili F. Isolation and characterization of humic acid from Jordanian oil shale / Khalili F. // Fuel. — 1990. — V. 69, № 2. — P. 151–165.

© Хилько С.Л., 2011

Надійшла до редколегії 28.12.2010 г.

УДК 544.72:541.183 + 547.992

**С. Л. Хилько, А. И. Ковтун** (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

### **СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

*Методом кольца Дю Нуи исследованы адсорбционные характеристики смесей цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и солей нативных гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ. Показано, что смеси более эффективно снижают поверхностное натяжение, чем каждый компонент в отдельности (синергизм). Синергизм может быть обусловлен образованием в поверхностном слое комплексов между макроанионами гумата натрия и катионом цетилтриметиламмония (ЦТА<sup>+</sup>).*

*Ключевые слова: смеси ПАВ, цетилтриметиламмоний бромид, соли гуминовых кислот, адсорбция, синергизм.*

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной поверхностной активностью [1, 2]. Среди смесей ПАВ особый интерес представляют смеси высокомолекулярных и низкомолекулярных ПАВ [3–6]. Это связано с тем, что компоненты таких смесей способны выполнять различные функции при формировании дисперсных систем. Низкомолекулярные ПАВ могут значительно уменьшать межфазное натяжение, способствуя процессам разжижения (пластифицирования), эмульгирования и пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз, которые предотвращают разрушение дисперсных систем за счет агрегации, седиментации или коалесценции («коллоидная защита»), то есть выполняют стабилизирующую функцию. Кроме того, добавки низкомолекулярных ПАВ модифицируют поверхностные слои, образованные высокомолекулярными ПАВ, при этом изменяются их адсорбционные характеристики.

Целью работы было исследование адсорбционных характеристик смесей цетилтриметиламмоний бромида и солей нативных гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения нативных гуминовых кислот, а также их натриевых солей (гуматы натрия, ГН) использовали бурый уголь Александрийского месторождения (Украина). Методика получения образцов гуминовых кислот, а также данные их элементного и функционального анализа приведены в работе [7]. В работе использовали цетилтриметиламмоний бромид со степенью чистоты выше 99% (SigmaUltra, Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки.

Поверхностное натяжение ( $\gamma$ , мН/м) водных растворов как функцию времени жизни поверхности  $t$  измеряли методом кольца Дю Нуи (тензиометр TE-1, Lauda, Germany) при температуре  $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . Значения поверхностного натяжения рассчитывали с учетом поправочных коэффициентов Гаркинса-Джордана [8]. Ошибка при измерении поверхностного натяжения не превышала  $\pm 0,1$  мН/м.

### Обсуждение результатов

В литературе имеется много работ, посвященных смесям полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ [1–6]. Такие смеси, как правило, характеризуются более высокой поверхностной активностью, чем индивидуальные компоненты. Обычно это связывают с образованием комплексов между заряженными группами полиэлектролитов и ПАВ. Для смесей ионных ПАВ с полиэлектролитами при низких концентрациях компонентов доминируют электростатические взаимодействия между поверхностно-активными ионами и противоположно заряженными ионами полиэлектролита.

В этой работе мы провели сопоставление данных по равновесному поверхностному натяжению смесей ГН/ЦТАБ и растворов индивидуального ЦТАБ.

В растворе гумата натрия при  $\text{pH} = 11,5$  находится избыток щелочи, равный примерно  $0,008$  М. Методом кольца была получена изотерма равновесного поверхностного натяжения раствора ЦТАБ в присутствии  $0,008$  М NaOH. Чтобы сравнить эти данные с опубликованными в литературе, необходимо использовать зависимость  $\gamma$  от средней активности ионов [9, 10]:

$$c^* = f_{\pm} \cdot \left( (c_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{ЦТАБ}})^{1/2} + c_{\text{ЦТАБ}} \right),$$

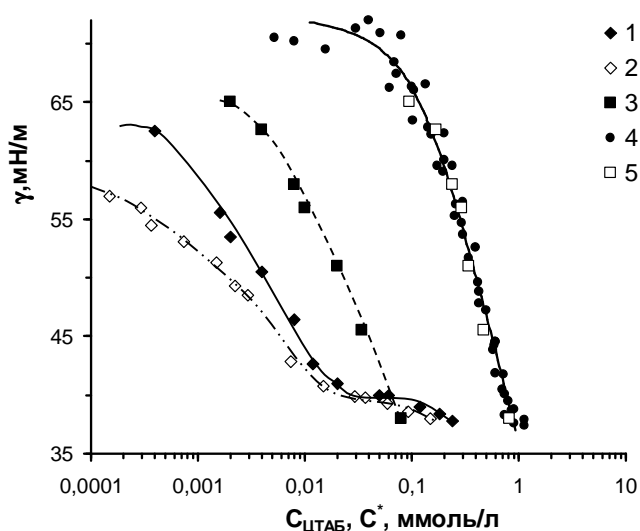
где  $f_{\pm}$  — средний коэффициент активности ионов в объеме раствора.

Уравнение Дебая-Хюккеля, уточненное в [11] для близкодействующих взаимодействий, имеет вид:

$$\log f_{\pm} = -\frac{0,5115\sqrt{I}}{1 + 1,316\sqrt{I}} + 0,055I,$$

где  $I$  — ионная сила, моль/л; численные константы получены при температуре  $25^\circ\text{C}$  [11].

Как следует из рис. 1, полученные нами методом кольца Дю Нуи результаты изменения равновесного поверхностного натяжения растворов ЦТАБ хорошо согласуются с зависимостями  $\gamma = f(c^*)$ , полученными разными методами в работах [12–14]. Кривые 1, 2 на рис. 1 представляли в виде



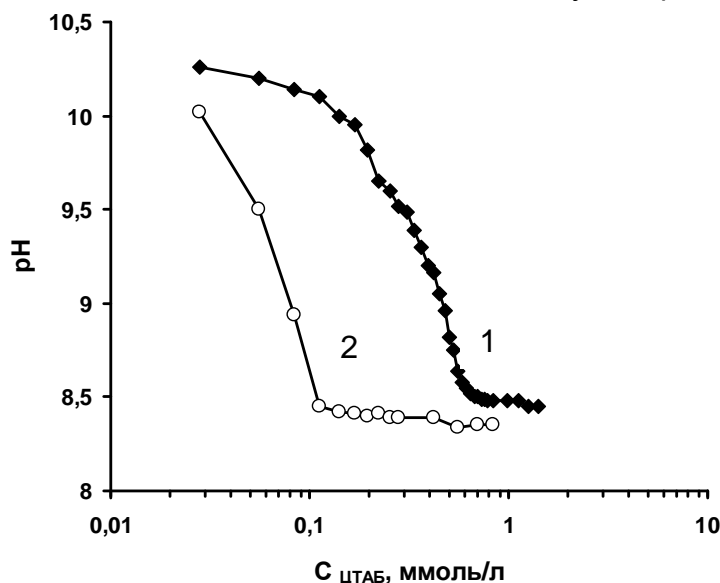
**Рис. 1.** Изменение равновесного поверхностного натяжения смеси ГН/ЦТАБ от концентрации ЦТАБ на 1 ммоль/л функциональных групп гумата натрия (1, 2) и растворов ЦТАБ в присутствии 0.008 М NaOH от концентрации (3) и от средней активности ионов  $C^*$  (5 – экспериментальные данные; 4 – по данным работ [12-14]; сплошная кривая – усредненные литературные данные). Кривая (4) рассчитана с использованием теоретической модели Фрумкина.

Концентрация гумата натрия в растворе, мас. %:  
1 – 0,06; 2 – 0,76.

Причиной синергизма действия в смесях ГН/ЦТАБ является возможность взаимодействия макроаниона гумата натрия с анионом цетилтриметиламмония ( $CTA^+$ ), которое может осуществляться, прежде всего, между заряженными фрагментами их молекул.

На рис. 2 приведены кривые потенциометрического титрования раствора гумата натрия раствором ЦТАБ. Снижение pH раствора ГН в зависимости от концентрации ЦТАБ указывает на взаимодействие молекул ЦТАБ с макромолекулой ГН. Длительность установления равновесного pH среды при таком титровании может быть связана с тем, что значительная часть функциональных групп макроаниона гумата натрия стерически недоступна для взаимодействия в силу экранирования фрагментами макромолекулы ГН и размеров катиона  $CTA^+$ .

Таким образом, в результате исследования адсорбционных характеристик смесей цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и солей нативных



**Рис. 2.** Кривые потенциометрического титрования гумата натрия раствором ЦТАБ в зависимости от времени перемешивания системы, мин: 1 – 2, 2 – 15

зависимостей  $\gamma$  смесей ГН/ЦТАБ от концентрации ЦТАБ, приходящейся на 1 ммоль/л карбоксильных групп гумата натрия. Количество  $-COOH$  групп в макромолекуле гумата натрия определяли методом потенциометрического титрования [7]. Рассчитанное из данных титрования количество карбоксильных групп составляет 2,35 мг-экв/г, а количество групп в расчете на одну макромолекулу гумата натрия  $\approx 50$ .

Согласно данным, приведенным на рис. 1, смеси ГН/ЦТАБ более эффективно снижают поверхностное натяжение, чем каждый компонент в отдельности (синергизм действия или сверхаддитивный эффект).

гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ, обнаружено, что смеси более эффективно снижают поверхностное натяжение, чем каждый компонент в отдельности (синергизм). Синергизм действия или сверхаддитивный эффект может быть обусловлен образованием в поверхностном слое комплексов между макроанионами гумата натрия и катионом цетилтриметиламмония (ЦТА<sup>+</sup>).

### Литература

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3-nd ed. N.Y.: J. Willey & Sons, 2004.
2. Иванова Н.И. О проявлении синергизма в бинарной смеси неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ / Н.И. Иванова, И.Л. Волчкова, Е.Д. Щукин // Коллоид. журн. — 1996. — Т. 58, № 2. — С. 188.
3. Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. A review / Langevin D. // Advances in Colloid and Interface Science. — 2009. — V. 147–148. — P. 170–177.
4. McLoughlin D. Surface complexation of DNA with a cationic surfactant / McLoughlin D., Langevin D. // Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — V. 250. — P. 79.
5. Miller R. Thermodynamics and rheology of mixed protein/surfactant adsorption layers / Miller R., Alahverdijeva V.S., Fainerman V.B. // Soft Matter. — 2008. — V. 4. — P. 1141.
6. Monteux C. Shear and Dilational Surface Rheology of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Microgels Adsorbed at the Air–Water Interface. Influence on Foam Stability / Monteux C., Fuller G.G., Bergeron V. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — V. 108. — P. 16473.
7. Хилько С.Л. Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.Б. Файнерман, В.И. Рыбаченко // Коллоид. журн. — 2010. — Т. 72, № 6. — С. 1.
8. Русанов А.И. Межфазная тензиометрия / Русанов А.И., Прохоров В.А. — СПб: Химия, 1994. — 400 с.
9. Fainerman V.B., Miller R., Aksenenko E.V., Makievski A.V. In «Surfactants – Chemistry, Interfacial Properties and Application», Studies in Interface Science. Ed. by Fainerman V.B., Мцбиус D., and Miller R. Elsevier, 2001. — V. 13. — P. 189.
10. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H. // Adv. Colloid Interface Sci. — 2002. — V. 96. — P. 295.
11. Robinson R.A. Stokes R.H. Electrolyte Solutions. London: Butterworths, 1965.
12. Stubenrauch C. Adsorption behaviour and dilatational rheology of the cationic alkyl trimethyl ammonium bromides at the water/air interface / Stubenrauch C., Fainerman V. B., Aksenenko E. V., Miller R. // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109. — P. 1505.
13. Bergeron V. Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films / Bergeron V. // Langmuir. — 1997. — V. 13. — P. 3474.
14. Monroy F. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives / Monroy F., Giermanska Khan J., Langevin D. // Colloids Surf. A. — 1998. — V. 143. — P. 51.

© Хилько С.Л., Ковтун А.И., 2011

Надійшла до редколегії 15.01.2011 г.

УДК 547.759.32:547.867.4:547.269.352:547.466.22

**Д. Д. Мысык, И. В. Ветров, В. Ф. Галат (ДонНТУ)**

### **ЗАМЕЩЕННЫЕ 2-[АРЕНСУЛЬФОНИЛ-(3-КАРБАЗОЛ-9-ИЛ-2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)-АМИНО]-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И МОРФОЛИН-2-ОНА НА ОСНОВЕ 9-ОКСИРАНИЛМЕТИЛ-9Н-КАРБАЗОЛА И ГЛИЦИНА**

*Взаимодействием 9-оксиранилметил-9Н-карбазола с глицином, аренсульфониламино-уксусными кислотами и их амидами осуществлен синтез 2-[аренсульфонил-(3-карбазол-9-ил-2-гидрокси-пропил)-амино]-уксусных кислот и их амидов, которые в кипящей уксусной кислоте превращены в 6-карбазол-9-илметил-4-аренсульфонил-морфолин-2-оны.*