УДК 532.6:544.72:675.043.42

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АНИОНАКТИВНЫХ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДИКАТИОННЫХ ДИИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С КОРОТКИМИ МОСТИКОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 2025 г. С. Л. Хилько*, А. А. Котенко

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
ул. Розы Люксембург 70, Донецк, 283048, ДНР, Россия
**e-mail: sv-hilko59@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.04.2025 г.
После доработки 03.07.2025 г.
Принята к публикации 03.07.2025 г.

Методами формы висячей капли и осциллирующей капли исследованы тензиометрические и дилатационные реологические характеристики растворов смесей дикатионных диимидазолиевых поверхностно-активных веществ (ПАВ) с предельно короткими мостиковыми фрагментами и анионактивными ПАВ (додецилсульфат натрия, сульфонол, 3-лауретсульфат натрия) на границе раздела с воздухом. Характер взаимодействия дикатионных и анионактивных ПАВ зависит от структуры молекул АПАВ. Показана возможность образования прочных комплексов между дикатионным ПАВ с количеством метиленовых групп в мостиковом фрагменте равном 4 и додецилсульфатом натрия при соотношении компонентов близком к 1 : 1. Установлено, что образующиеся комплексы устойчивы в нейтральной и слабокислой области pH.

Ключевые слова: дикатионные диимидазолиевые ПАВ; короткий мостиковый фрагмент; додецилсульфат натрия; сульфонол; 3-лауретсульфат натрия; поверхностное натяжение; дилатационная реология; комплексы, синергизм действия

EFFECT OF ANIONIC SURFACTANT ADDITIVES ON THE SURFACE CHARACTERISTICS OF SOLUTIONS OF DICATIONIC DIIMIDAZOLIUM SURFACTANTS WITH SHORT SPACERS FRAGMENTS

S. L. Khil'ko*, A. A. Kotenko

Tensiometric and dilatational rheological characteristics of solutions of dicationic diimidazolium surfactants mixtures with extremely short spacer fragments and anionic surfactants (sodium dodecyl sulfate, sulfonol, sodium 3-laureth sulfate) at the interface with air were studied using the pendant drop and oscillating drop methods. The nature of interaction between dicationic and anionic surfactants depends on the structure of the anionic surfactant molecules. The possibility of forming strong complexes between a dicationic surfactant with 4 methylene groups in the spacer fragment and sodium dodecyl sulfate with the component ratio close to 1 : 1 was shown. It was found that the resulting complexes are stable in the neutral and slightly acidic pH range.

Key words: dicationic diimidazolium surfactants; short spacer fragment; sodium dodecyl sulfate; sulfonol; sodium 3-laureth sulfate; surface tension; dilatational rheology; complexes, synergism of action.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование смешанных композиций поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляет значительный теоретический и практический интерес. Использование смесей ПАВ на практике часто оказывается более эффективным, чем применение каждого из ПАВ в отдельности.

Исследованиям взаимодействий в системах ПАВ с противоположно заряженными гидрофильными группами посвящено большое количество работ [1–5]. Синергизм действие в смесях таких ПАВ интересен для композиций, которые имеют улучшенные потребительские характеристики при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических средств, фармацевтических и других препаратов [6, 7], а также для ряда технических применений (флотация, смазочные жидкости, нефтедобыча и др.) [8, 9]. В общем случае растворы смесей ПАВ в зависимости от природы компонентов могут проявлять эффекты синергизма, антагонизма или аддитивности, а в зависимости от количественного состава смесей ПАВ их свойства могут неаддитивно изменяться [10].

В последние десятилетия значительный интерес для исследователей представляет поколение амфифильных соединений – димерные ПАВ. Исследованию этих ПАВ посвящено большое количество работ (в том числе обзорных) [11–14]. Это соединения, состоящие 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 по гидрофобным частям. Интерес к димерным ПАВ связан с их необычными коллоидно-химическими свойствами, которые имеют принципиальные отличия от своих мономерных аналогов. Димерные ПАВ имеют исключительно низкие значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) по сравнению с соответствующими мономерными ПАВ с эквивалентной длиной цепи. Димерные ПАВ более чувствительны к длине

углеводородного радикала в молекуле, чем обычные ПАВ. Увеличение длины хвоста на четыре атома углерода в мономерном ПАВ снижает ККМ в 16 раз. Соответствующее удлинение хвоста в ряду димерных ПАВ снижает ККМ на два порядка [12, 15–17]. Это обусловлено тем, что при одной и той же концентрации ПАВ в растворе на поверхности раздела фаз находится в два раза больше гидрофобных радикалов в случае димерных ПАВ по сравнению с их мономерными аналогами.

Свойства димерных ПАВ в значительной мере определяются природой мостиковых фрагментов. Длинный углеводородный мостиковый фрагмент из 16 метиленовых групп снижает ККМ почти в десять раз по сравнению с коротким мостиком из 3–8 метиленовых групп [12]. Длинный углеводородный мостиковый фрагмент вносит вклад в общую гидрофобность димерных ПАВ. Для гибких полиметиленовых мостиков возможны переходы молекулы ПАВ к форме «шпильки» с количеством метиленовых групп в мостике 8–10 и сворачивание мостикового фрагмента внутрь гидрофобных хвостов, когда число CH_2-групп в нем превышает 10 [12–17].

В работах [12, 18] было показано, что поверхностно-активные свойства растворов димерных ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами обусловлены особой ориентацией таких ПАВ на границе раздела с воздухом, когда мостиковый фрагмент лежит параллельно поверхности воды с гидрофильными группами, погруженными в воду, и гидрофобными хвостами, вытянутыми вовне, в воздух. Это также обусловливает высокую поверхностную активность таких димерных ПАВ на межфазных границах.

Особенности формирования поверхностных слоев растворов смесей димерных ПАВ с предельно короткими жесткими метиленовыми мостиковыми фрагментами и длинными углеводородными радикалами с другими ПАВ на различных границах

раздела фаз, а также детальные исследования их реологических свойств в литературе не описаны.

Целью работы было исследование поверхностных свойств растворов смесей дикатионных диимидазолиевых ПАВ с короткими метиленовыми мостиковыми фрагментами и анионными ПАВ (додецилсульфат натрия (ДСН), сульфонол (СФ) и лауретсульфат натрия (ЛСН)) на границе раздела с воздухом методами тензиометрии и дилатационной реологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались дикатионные диимидазолиевые ПАВ с цетилсодержащими радикалами и мостиковыми фрагментами с количеством метиленовых групп 2 и 4. Вещества были синтезированы по усовершенствованной общей схеме, приведенной в работах [19, 20]. Способ усовершенствования синтеза таких дикатионных ПАВ подробно описан в работе [21], где идентификацию и степень чистоты полученных соединений контролировали методом ^{1}H ЯМР спектроскопии (спектры записаны на спектрометре Bruker Avance (400 МГц) в D_2O). Общая формула ПАВ приведена на Рис. 1. Основные физико-химические характеристики дикатионных ПАВ приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики дикатионных диимидазолиевых ПАВ $[C_{16}Im^+–(CH_2)_n–Im^+–C_{16}]\times 2Br^-$.

ПАВ	ККМ, моль/л [22]	γ_P, мН/м	Γ_{max}*, моль/м^2 [22]	E_{max}, мН/м
$n = 2$	3.5×10^{-6}	33	2.72×10^{-6}	120
$n = 4$	3.5×10^{-6}	40	1.46×10^{-6}	72

* Γ_{max}, моль/м^2 – величина максимальной адсорбции на границе фаз раствор ПАВ–воздух.

Рис. 1. Общая формула дикатионных диимидазолиевых ПАВ (дибромид 1,3-бис (3´-цетилимидазолий-1´-ил)-2-алкан)

В работе использовали додецилсульфат натрия (ДСН) со степенью чистоты выше 99% (SigmaUltra, Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки, сульфонол (СФ, CAS 13150-00-0, ТУ 2481-009-14331137-2011, («ХИМПЭК») и 3-лауретсульфат натрия (ЛСН, CAS 25155-30-0, «ТДК»). Массовая доля несульфированных углеводородов (по активному веществу) в сульфоноле и 3-лауретсульфату натрия не боле 2 %.

Поскольку сульфонол и лауретсульфат натрия – это пастообразные продукты, то расчет концентраций ПАВ при приготовлении растворов для исследований проводили с учетом количества воды в образцах.

Динамическое ($\gamma_Д$, мН/м) и равновесное ($\gamma_Р$, мН/м) поверхностное натяжение водных растворов ПАВ при постоянной (фиксированной) концентрации измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany).

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов изучали на тензиометре PAT-2P при гармонических осцилляциях капли (площадью A, объема V) после достижения адсорбционного равновесия ($(5\div7)\times10^4$ секунд с момента формирования капли). Принцип работы тензиометра PAT-2P (включая дилатационную реологию) описан в работах [23, 24]. При варьировании частоты осцилляции капли от 0.005 до 0.5 Гц использовали амплитуду осцилляций 8%. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями капли анализировали с помощью преобразования Фурье, которое входит в программное обеспечение тензиометра [23, 24]:

$$E(i2\pi f) = A_0 \frac{F[\Delta\gamma]}{F[\Delta A]},$$

где A_0 – начальная площадь поверхности капли, γ – поверхностное натяжение, f – частота осцилляции капли.

Дилатационный модуль (модуль вязкоупругости), E, учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение. Модуль E выражается комплексным числом и включает реальную и мнимую компоненты:

$$E(i\Omega) = E_r + iE_i.$$

Реальная часть E_r (модуль упругости) отражает накопление энергии, а мнимая часть E_i – потери энергии в поверхностном слое вследствие релаксационных процессов. Выражения для модуля вязкоупругости E и фазового угла φ (характеризует запаздывание между изменениями площади капли и поверхностным натяжением) имеют вид [23, 24]:

$$E = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}\ ,\ \phi = \mathrm{arctg}\left(E_i / E_r\right).$$

Измерения поверхностно-активных характеристик растворов ПАВ проводили при температуре 25 °С.

Регулирование pH в растворах смесей ПАВ проводили следующим образом. Сначала готовили водный раствор с заданным значением pH, который контролировали на pH-метре, добавляя раствор HCl (C_{HCl} = 0.1 моль/л, приготовленный из фиксанала) или NaOH (C_{NaOH} = 0.1 н, приготовленный весовым методом и оттитрованный раствором HCl известной концентрации). Навеску дикатионного ПАВ для приготовления его раствора необходимой концентрации растворяли в приготовленных растворах с известными значениями pH. Затем добавляли рассчитанное количество ДСН. Каждая точка на графиках γ, $E = f$ (pH) – это отдельное измерение.

Растворы ПАВ готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение 72.0 ± 0.2 мН/м, которое оставалось без изменений во временном интервале до 10^5 секунд (около 28 часов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис. 2а приведены зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения (γ_P) и модуля вязкоупругости (E) от концентрации диимидазолиевых ПАВ, а на Рис. 2б – изменение модулей вязкоупругости и упругости от частоты осцилляции капли. Отчетливо видно, что диимидазолиевое ПАВ с предельно коротким мостиковым фрагментом (n = 2), $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$, проявляет значительно более выраженные поверхностные свойства по сравнению с дикатионным ПАВ, у которого количество метиленовых звеньев в мостиковом фрагменте n = 4, $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$. Это выражается в способности дикатионного ПАВ (n = 2) достигать более низких значений γ_P и значительно больших значений модуля вязкоупругости. Значения модулей вязкоупругости и упругости в зависимости от частоты осцилляции капли также значительно выше для дикатионного ПАВ с предельно коротким мостиковым фрагментом (n = 2). Близкие значения модулей вязкоупругости и упругости для этих двух ПАВ (Рис. 2б) указывают на выраженные упругие свойства растворов дикатионных ПАВ на границе с воздухом.

Рис. 2 (а*)* Изменение равновесного поверхностного натяжения, γ_P, (*1, 3*) и модуля вязкоупругости, E, (*2, 4*) от концентрации диимидазолиевых ПАВ, n = 2 (*1, 2*), n = 4 (*3, 4*). Частота осцилляции капли – 0.1 Гц. (б*)* Изменение модулей вязкоупругости, E, (*1, 2*) и упругости, $E_г$ (*3, 4*) от частоты осцилляции капли, n = 2 (*1, 3*), n = 4 (*2, 4*). Концентрация ПАВ – 10^{-5} моль/л.

Для исследования поверхностных свойств смесей дикатионных ПАВ с АПАВ была выбрана концентрация каждого из дикатионных ПАВ равная 10^{-5} моль/л, которая была постоянной в смесях, концентрацию АПАВ в смесях варьировали. При этой

концентрации значения равновесного поверхностного натяжения для дикатионных ПАВ, близкие к величинам их критической концентрации мицеллообразования (ККМ), составляли: γ_P = 33 мН/м (n = 2) и γ_P = 40 мН/м (n = 4). Значения модулей вязкоупругости при концентрации дикатионных ПАВ 10^{-5} моль/л составляли: E = 120 мН/м (n = 2) и E = 72 мН/м (n = 4).

Добавление ДСН в растворы дикатионных ПАВ приводит к неоднозначным изменениям поверхностных характеристик растворов их смесей (Рис. 3). При небольших концентрациях ДСН ($C_{ДСН} = 2\times10^{-7} \div 2\times10^{-6}$ моль/л) в смесях с имидазолиевыми ПАВ значения равновесного поверхностного натяжения растворов мало изменяются. Причем в этом концентрационном диапазоне величины поверхностного натяжения ниже значений γ_P дикатионных ПАВ при концентрации 10^{-5} моль/л (γ_P = 28 мН/м при n = 2 и γ_P = 35 мН/м при n = 4), то есть в этом диапазоне концентраций ДСН формируется устойчивый поверхностный слой ДСН + дикатионные ПАВ.

Рост концентрации ДСН выше этого диапазона приводит к увеличению величины γ до значений, характерных для растворов ДСН (рис. 3а). При этом характер изменения поверхностного натяжения для двух дикатионных ПАВ в смесях с ДСН различен.

Для дикатионного ПАВ $C_{16}Im\text{-}(CH)_2\text{-}ImC_{16}$ при концентрации ДСН в смеси в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л происходит резкое возрастание величины равновесного поверхностного натяжения смеси (γ_P = 65 мН/м) вплоть до значений, характерных для раствора додецилсульфата натрия. Для дикатионного ПАВ $C_{16}Im\text{-}(CH)_4\text{-}ImC_{16}$ в смесях с ДСН также наблюдается некоторое увеличение поверхностного натяжения (от 35 до 45 мН/м) и затем достигаются значения, характерные для растворов ДСН в этом концентрационном диапазоне.

Рис. 3 Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) смесей дикатионных ПАВ с ДСН от концентрации ДСН: *1* – ДСН, *2* – ДСН + $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$, *3* – ДСН + $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$. Концентрация дикатионных ПАВ в смесях с ДСН – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Как следует из Рис. 3б, величины модулей вязкоупругости смесей дикатионных ПАВ при низких концентрациях ДСН несколько выше значений величин *E*, характерных для дикатионных ПАВ при концентрации 10^{-5} моль/л.

Рост концентрации ДСН в смесях с $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л приводит к резкому падению значения модуля вязкоупругости с приближением ее к величине *E*, характерной для ДСН.

Характер изменения модуля вязкоупругости смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с додецилсульфатом натрия от концентрации ДСН неоднозначен. Как следует из Рис. 3б, увеличение концентрации ДСН в смеси от 2×10^{-6} до 2×10^{-5} моль/л вызывает резкий рост модуля вязкоупругости, значительно превышающий значения E, характерные для дикатионного ПАВ при концентрации 10^{-5} моль/л (78 мН/м и 180 мН/м, соответственно). В этом диапазоне концентраций ДСН величина модуля вязкоупругости смесей ПАВ остается неизменной. Некоторое увеличение величины поверхностного натяжения (≈ 5 мН/м) в этом диапазоне может быть связано с тем, что при образовании такого прочного поверхностного слоя может быть некоторое нарушение процессов адсорбция ↔ десорбция между поверхностным и приповерхностным слоями.

Такое поведение указывает на проявление эффекта синергизма за счет электростатических сил между противоположно заряженных функциональных групп молекул ПАВ с образованием электронейтральных комплексов [1–3].

В диапазоне концентраций ДСН $2\times10^{-5} < C_{ДСН} < 2\times10^{-4}$ значения поверхностного натяжения растут, а величины модуля вязкоупругости уменьшаются, что свидетельствует о процессах вырождения поверхностного слоя, когда происходит уход комплексов $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ в объем раствора, а избыток ДСН при $C_{ДСН} > 2\times10^{-4}$ формирует поверхностный слой.

Необычность поведения смесей компонентов с противоположно заряженными гидрофильными функциональными группами может быть связана с особой специфической структурой дикатионных ПАВ на границе раздела фаз в поверхностном слое и строением ассоциатов этих ПАВ в растворе. Кроме того, отличия в межфазных свойствах смесей двух дикатионных имидазолиевых ПАВ с ДСН могут быть связаны с разной длиной мостикового фрагмента димерных ПАВ. Увеличение длины метиленового мостика от $n = 2$ до $n = 4$ приводит к переходу от предельно жесткой структуры мостика димерного ПАВ к более гибкому состоянию. За счет этого образующиеся комплексы могут иметь разную конфигурацию.

Динамика снижения поверхностного натяжения смесей дикатионных ПАВ при разных концентрациях ДСН приведена на Рис. 4. При низких концентрациях добавленного ДСН, когда практически не наблюдаются изменения свойств поверхностного слоя смеси ПАВ, равновесные значения поверхностного натяжения устанавливаются быстро, в течение ≤ 10000 с. Увеличение концентрации ДСН ($C_{ДСН} = 10^{-5}$ моль/л) приводит к замедлению установления значений γ_P в силу образования комплексных соединений между дикатионными ПАВ и ДСН ($t > 40000$ с). При $C_{ДСН} = 10^{-4}$ моль/л равновесные значения поверхностного натяжения устанавливаются в течение более 50000 с, вероятно, за счет перестройки поверхностных слоев и заполнения их молекулами додецилсульфата натрия.

Рис. 4. Изменение динамического поверхностного натяжения ($\gamma_Д$) от времени растворов (а) $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ и (б) $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. Концентрация ДСН в

смесях, моль/л: *1* – 10^{-6}; *2* – 10^{-5}; *3* – 10^{-4}. Концентрация дикатионных ПАВ – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Изменения реологических характеристик и величин фазовых углов поверхностных слоев смесей дикатионных ПАВ с ДСН приведены на Рис. 5. Значения модулей вязкоупругости и упругости практически не зависят от частоты осцилляции капли. Близость значений модулей вязкоупругости (E) и упругости (E_r), а также низкие значения модулей вязкости (E_i) и фазового угла (φ) при всех выбранных концентрациях ДСН указывает на сохранение упругих свойств поверхностных слоев смесей ПАВ.

Рис. 5. (а) Изменение величин модулей вязкоупругости, E (*1, 2, 3*), и упругости, E_r (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im$– $(CH)_4$–ImC_{16} с ДСН. (б) Изменение модуля вязкости, E_i (*1, 2, 3*), и величины фазового угла, φ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im$– $(CH)_4$–ImC_{16} с ДСН. Концентрация ДСН в смесях, моль/л: *1* – 10^{-6}; *2* – 10^{-5}; *3* – 10^{-4}. Концентрация дикатионного ПАВ – 10^{-5} моль/л.

Для выяснения устойчивости комплексов, образованных $C_{16}Im$–$(CH)_4$–ImC_{16} с ДСН в диапазоне концентраций, где наблюдается проявление эффекта синергизма ($2\times10^{-6} \div \times10^{-5}$ моль/л ДСН), было исследовано влияние pH среды на их поверхностные характеристики. Оказалось, что как следует из данных, приведенных на Рис. 6, образующиеся комплексы устойчивы в поверхностном слое только в нейтральной и слабокислой области pH (4 – 6.0). При уменьшении pH ниже 4 и в щелочной области комплексы неустойчивы на границе раздела фаз и переходят в объем раствора. При этом на границе раздела фаз практически не остается ПАВ, поскольку величины

равновесного поверхностного натяжения приближаются к значениям, характерным для воды, а величины модуля вязкоупругости стремятся к нулю.

Рис. 6. Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (γ) и модуля вязкоупругости (*E*) от pH среды для смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ + ДСН. Частота осцилляции капли – 0.1 Гц. Концентрация дикатионного ПАВ в смеси – 10^{-5} моль/л, концентрация ДСН в смеси – 10^{-5} моль/л.

Зависимости реологических характеристик и величин фазовых углов смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН от частоты осцилляции капли при разных значениях pH среды приведены на Рис. 7. При выбранных значениях pH свойства поверхностных слоев смесей дикатионного ПАВ и ДСН остаются упругими.

Рис. 7. (а) Изменение модулей вязкоупругости, *E* (*1, 2, 3*), и упругости, $E_г$ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. (б) Изменение модуля вязкости, E_i (*1, 2, 3*), и величины фазового угла, φ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. pH: *1, 4* – 2.5; *2, 5* – 6.0; *3, 6* – 7.5. Концентрация дикатионного ПАВ в смеси – 10^{-5} моль/л, концентрация ДСН в смеси – 10^{-5} моль/л.

Представляло интерес выяснить, как влияют другие анионные ПАВ на характеристики поверхностных слоев дикатионных ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами. Для этой цели были взяты сульфонол и 3-лауретсульфат натрия.

Как следует из данных, приведенных на Рис. 8а, равновесное поверхностное натяжение смесей дикатионных ПАВ с сульфонолом не изменяется при концентрациях СФ: от 10^{-7} до 10^{-5} моль/л. В этом диапазоне величины равновесного поверхностного

натяжения ниже величин γ_P, характерных для дикатионных ПАВ при концентрации 10^{-5} моль/л (γ_P = 33 мН/м и 23 мН/м при $n = 2$; γ_P = 40 мН/м и 28 мН/м при $n = 4$, соответственно). Для сульфонола в этом диапазоне концентраций величина γ_P изменяется от 72 до 60 мН/м. Величины модулей вязкоупругости для смесей дикатионных ПАВ с СФ в этом диапазоне превышают значения E, характерных для дикатионных ПАВ при концентрации 10^{-5} моль/л: $E_{max} = 120$ мН/м для $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ и $E_{max} = 140$ мН/м для $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ с СФ; E_{max} = 72 мН/м для $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ и $E_{max} = 100$ мН/м для смеси СФ с $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$.

В этой связи, можно предположить возможность образования комплексов дикатионный ПАВ + СФ в диапазоне концентрации сульфонола $C_{СФ} = 10^{-7} \div 10^{-5}$ моль/л, за счет чего проявляется синергизм действия в поверхностном слое, который, однако, менее выражен по сравнению с системой $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ + ДСН. Дальнейшее увеличение концентрации СФ в смесях с дикатионными ПАВ приводит росту величин γ и уменьшению величин E, которые достигают значений поверхностных характеристик, характерных для сульфонола. В этом случае также возможно заполнение поверхностного слоя молекулами СФ.

Рис. 8. Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) смесей дикатионных ПАВ с сульфонолом от концентрации СФ: *1* – СФ, *2* – $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ + СФ, *3* – $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ + СФ. Концентрация дикатионных ПАВ в смесях с СФ – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Молекула сульфонола представляет собой алкилбензолсульфонат натрия, это смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислот. Различия в поверхностных свойствах смесей сульфонола с дикатионными ПАВ по сравнению с бинарными растворами додецилсульфата натрия могут быть связаны с нелинейным

строением гидрофобного алкильного радикала и присутствием в структуре молекулы сульфонола бензольного кольца.

В случае совместного действия дикатионных ПАВ с 3-лауретсульфатом натрия поверхностные характеристики их растворов существенно отличаются от приведенных выше растворов смесей дикатионных ПАВ с ДСН или с сульфонолом. Зависимости изменения γ от $C_{ЛСН}$, приведенные на Рис. 9а, сохраняют постоянные значения равновесного поверхностного натяжения в диапазоне концентраций лауретсульфата натрия от 10^{-7} до 10^{-5} моль/л. Причем значения γ_P близки к величинам поверхностного натяжения растворов дикатионных ПАВ при этих концентрациях. Зависимости $E = f(C_{ЛСН})$ в области низких концентраций ЛСН также близки к постоянным значениям и мало отличаются от величин модулей вязкоупругости растворов дикатионных ПАВ при концентрации 10^{-5} моль/л (Рис. 9б). В области концентраций ЛСН $\geq 10^{-5}$ моль/л значения равновесного поверхностного натяжения и модуля вязкоупругости соответствуют значениям поверхностных характеристик, характерных для растворов лауретсульфата натрия.

Рис. 9. Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) смесей дикатионных ПАВ с 3-лауретсульфатом натрия от концентрации ЛСН: *1* – ЛСН, *2* – ЛСН + $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$, *3* – ЛСН + $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$. Концентрация дикатионных в смесях ПАВ – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Лауретсульфат натрия представляет собой алкилэфирсульфат натрия, то есть ПАВ, в молекуле которого совмещаются две функции: анионактивного и неионогенного ПАВ. Присутствие в структуре молекулы ЛСН этоксилированного

фрагмента может оказывать влияние на особенности его взаимодействия с дикатионными ПАВ в поверхностном слое.

Поведение растворов смесей дикатионных ПАВ с предельно короткими мостиковыми фрагментами и анионактивными ПАВ на границе раздела с воздухом и в объеме раствора может быть связано со специфическим строением адсорбционных слоев смесей дикатионных ПАВ.

Проявление эффекта синергизма, выявленное в смесях дикатионного ПАВ $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН, обусловлено образованием прочных и упругих смешанных поверхностных слоев за счет электростатических сил. При высоких концентрациях ДСН, когда все молекулы дикатионного ПАВ вступают во взаимодействие с ДСН, то есть при связывании достаточно большого числа молекул ПАВ, система может опалесцировать и образующиеся комплексы могут выпадать в осадок или уходить в объем раствора. При этом возможно также образование сложных мицелл [25, 26].

Максимальный эффект синергизма проявляется при соотношении компонентов 1 : 1 (моль/л), вероятно, когда молекулы ДСН взаимодействуют только с одним зарядом дикатионного ПАВ. Увеличение концентрации ДСН до соотношения 1 : 2 (моль/л), когда молекулы ДСН могут связывать два заряда дикатионного ПАВ, поверхностно-активные свойства растворов на границе с воздухом ухудшаются. Избыток ДСН формирует поверхностный слой.

Образование чрезвычайно прочного поверхностного слоя между $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ и ДСН при определенном соотношении компонентов (1 : 1) может быть связано с геометрическим подобием алкильных радикалов их молекул, вследствие чего достигается оптимальная упаковка образующихся комплексов.

При таком способе проведения эксперимента была достигнута поставленная цель - выявления диапазона концентрации ДСН, при котором наблюдается проявление

максимального эффекта синергизма действия на поверхностные характеристики смесей с дикатионным ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами динамической тензиометрии и дилатационной реологии исследованы растворы смесей имидазолиевых дикатионных ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами и анионактивными ПАВ (додецилсульфат натрия, сульфонол, 3-лауретсульфат натрия).

Показаны условия возникновения и особенности проявления эффекта синергизма за счет образования комплексов между дикатионными и анионактивными ПАВ. Выявлены диапазоны концентрации компонентов смесей, при которых обнаруживается максимальный синергизм действия на поверхностные характеристики их растворов.

Установлено образование прочных комплексов между $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ и ДСН в диапазоне концентраций $C_{ДСН} = 2\times10^{-6} \div 2\times10^{-5}$ моль/л. Показана устойчивость этих комплексов на границе раздела фаз в нейтральной и слабокислой области pH (3.5 – 6.0). За пределами этого диапазона наблюдается переход комплексов в объем раствора, что выражается в увеличении значений равновесного поверхностного натяжения растворов до значений, близких к поверхностному натяжению воды и резкому уменьшению значений дилатационного модуля вязкоупругости.

Различия в поведении растворов смесей анионных ПАВ с дикатионными диимидазолиевыми ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами в структуре их молекул могут быть связаны с различиями молекулярной структуры АПАВ, которые принимают участие в образовании поверхностного слоя.

Способность к образованию прочных комплексов между дикатионными и анионными ПАВ может быть использована в различных технических и биомедицинских направлениях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема FRES-2023-0002. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к.х.н. В.А. Михайлова (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко), синтезировавшего использованные в работе диимидазолиевые ПАВ.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mehan S., Aswal V.K., Kohlbrecher J.* Cationic versus anionic surfactant in tuning the structure and interaction of nanoparticle, protein, and surfactant complexes // Langmuir. 2014. V. 30. № 33. P. 9941–9950.
https://doi.org/10.1021/la502410v

2. *Koehler R.D., Raghavan S.R, Kaler E.W.* Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 47. P. 11035–11044.
https://doi.org/10.1021/jp0018899

3. *O'Lenick A.J.* Anionic / cationic surfactant complexes // Cosmetics and Toiletries. 2005. V. 120. № 11. P. 63–64.
https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3084.2082

4. *Mucic N., Skrbic J., Bucko S., Petrovic L., Katona J., Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Schneck E., Miller R.* Adsorption of equimolar mixtures of cationic and anionic surfactants at the water/hexane interface // Colloids Interfaces. 2021. V. 5. № 1. P. 1–16.
https://doi.org/10.3390/colloids5010001

5. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д.* Влияние химической природы компонентов на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 3. С. 186–194.

6. *La Mesa C., Risuleo G.* Surface activity and efficiency of cat-anionic surfactant mixtures // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 790873.
https://doi.org/10.3389/fchem.2021.790873

7. *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.

8. *Семьянова Д.В., Кондратьев С.А.* Обоснование применения параметра взаимодействия при выборе комбинации флотационных реагентов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2024. № 6. С. 139–147.
https://doi.org/10.15372/FTPRPI20240615

9. *Опанасенко О.Н., Крутько Н.П., Жигалова О.Л., Лукша О.В., Козинец Т.А.* Стабилизация нефтяных дисперсий композициями поверхностно-активных веществ // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2017. Т. 61. № 1. С. 47–53.

10. *Rosen M.J., Kunjappu J.T.* Surfactants and interfacial phenomena // John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2012. 616 p.

11. *Menger F.M., Keiper J.S., Azov V.* Gemini surfactants with acetylenic spacers // Langmuir. 2000. V. 16. № 5. P. 2062–2067.
https://doi.org/10.1021/LA9910576

12. *Hait S.K., Moulik S.P.* Gemini surfactants: A distinct class of self assembling molecules // Current Science. 2002. V. 82. № 9. P. 1101–1111.

13. *Sekhon B.S.* Gemini (dimeric) Surfactants. The two-faced molecules // Resonance. 2004. V. 9. № 3. P. 42–49.
https://doi.org/10.1007/BF02834987

14. *Kamal M.S.* A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery // Journal of Surfactants and Detergents. 2016. V. 19. № 2. P. 223–236.
https://doi.org/10.1007/s11743-015-1776-5

15. *Menger F.M., Keiper J.* Gemini surfactants // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 11. P. 1906–1920.
https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000602)39:11%3C1906::AID-ANIE1906%3E3.0.CO;2-Q

16. *Tariq M., Freire M.G., Saramago B., Coutinho J.A.P., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N.* ChemInform abstract: Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions // Chemical Society Reviews. 2012. V. 43. № 18. P. 829–868.
https://doi.org/10.1002/chin.201218261

17. *Shukla D., Tyagi V.K.* Cationic gemini surfactants: A review // J. Oleo Science. 2006. V. 55. № 8. P. 381–390.
https://doi.org/10.5650/jos.55.381

18. *Karthaus O., Shimomura M., Hioki M., Tahara R., Nakamura H.* Reversible photomorphism in surface monolayers // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 38. P. 9174–9175.
https://doi.org/10.1021/ja9614272

19. *Ao M., Xu G., Zhu Y., Bai Y.* Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants // J. Colloid. Interface Sci. 2008. V. 326. № 2. P. 490–495.
https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.06.048

20. *Ren C., Wang F., Zhang Z., Nie H., Li N., Cui M.* Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide // Colloids Surf. A. 2015. V. 467. P. 1–8.
https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.031

21. *Zabolotniy A.A., Trush E.N., Zarechnaya O.M., Mikhailov V.A.* Dicationic bis-imidazoliums as a platform for ionic liquids: Long tails and short spacers // Journal of Ionic Liquids. 2022. V. 2. № 2. 100045.
https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045

22. *Котенко А.А., Хилько С.Л.* Поверхностные свойства растворов дикатионных имидазолиевых ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 2. С. 179–186. https://doi.org/10.31857/S0023291221020051 [Kotenko A.A.,

Khil'ko S.L. The surface properties of solutions of dicationic imidazolium surfactants with short bridge fragments // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 2. P. 211–218. https://doi.org/10.1134/S1061933X21020058]

23. *Loglio G., Pandolfini P., Miller R.* Novel methods to study interfacial layers // Amsterdam: Elsevier. 2001. V. 11. P. 439–446.

24. *Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B.* Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 134–135. P. 322–329. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.04.011

25. *Tomasic V., Stefanic I., Filipovic-Vincekovic N.* Adsorption, association and precipitation in hexadecyltrimethylammonium bromide/sodium dodecyl sulfate mixtures // Colloid. Polym. Sci. 1999. V. 277. P. 153-163. https://doi.org/10.1007/s003960050380

26. *Cui Z.G., Canselier J.P.* Interfacial and micellar properties of some anionic/cationic binary surfactant systems. 1. Surface properties and prediction of surface tension // Colloid Polym. Sci. 2000. V. 278. P. 22–29. https://doi.org/10.1007/s003960050004

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Общая формула дикатионных диимидазолиевых ПАВ (дибромид 1,3-бис (3´-цетилимидазолий-1´-ил)-2-алкан)

Рис. 2 (а*)* Изменение равновесного поверхностного натяжения, γ_P, (*1, 3*) и модуля вязкоупругости, *E*, (*2, 4*) от концентрации диимидазолиевых ПАВ, *n* = 2 (*1, 2*), *n* = 4 (*3, 4*). Частота осцилляции капли – 0.1 Гц. (б*)* Изменение модулей вязкоупругости, *E*, (*1, 2*) и упругости, $E_г$ (*3, 4*) от частоты осцилляции капли, *n* = 2 (*1, 3*), *n* = 4 (*2, 4*). Концентрация ПАВ – 10^{-5} моль/л.

Рис. 3 Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) смесей дикатионных ПАВ с ДСН от концентрации ДСН: *1* – ДСН, *2* – ДСН + $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$, *3* – ДСН + $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$. Концентрация дикатионных ПАВ в смесях с ДСН – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Рис. 4. Изменение динамического поверхностного натяжения ($\gamma_Д$) от времени растворов (а) $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ и (б) $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. Концентрация ДСН в смесях, моль/л: *1* – 10^{-6}; *2* – 10^{-5}; *3* – 10^{-4}. Концентрация дикатионных ПАВ – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Рис. 5. (а) Изменение величин модулей вязкоупругости, *E* (*1, 2, 3*), и упругости, $E_г$ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. (б) Изменение модуля вязкости, E_i (*1, 2, 3*), и величины фазового угла, φ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. Концентрация ДСН в смесях, моль/л: *1* – 10^{-6}; *2* – 10^{-5}; *3* – 10^{-4}. Концентрация дикатионного ПАВ – 10^{-5} моль/л.

Рис. 6. Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (γ) и модуля вязкоупругости (*E*) от pH среды для смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ + ДСН. Частота

осцилляции капли – 0.1 Гц. Концентрация дикатионного ПАВ в смеси – 10^{-5} моль/л, концентрация ДСН в смеси – 10^{-5} моль/л.

Рис. 7. (а) Изменение модулей вязкоупругости, *E* (*1, 2, 3*), и упругости, $E_г$ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. (б) Изменение модуля вязкости, E_i (*1, 2, 3*), и величины фазового угла, φ (*4, 5, 6*), от частоты осцилляции капли смесей $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ с ДСН. pH: *1, 4* – 2.5; *2, 5* – 6.0; *3, 6* – 7.5. Концентрация дикатионного ПАВ в смеси – 10^{-5} моль/л, концентрация ДСН в смеси – 10^{-5} моль/л.

Рис. 8. Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) смесей дикатионных ПАВ с сульфонолом от концентрации СФ: *1* – СФ, *2* – $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$ + СФ, *3* – $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$ + СФ. Концентрация дикатионных ПАВ в смесях с СФ – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

Рис. 9. Изменение величин равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) смесей дикатионных ПАВ с 3-лауретсульфатом натрия от концентрации ЛСН: *1* – ЛСН, *2* – ЛСН + $C_{16}Im–(CH)_4–ImC_{16}$, *3* – ЛСН + $C_{16}Im–(CH)_2–ImC_{16}$. Концентрация дикатионных в смесях ПАВ – 10^{-5} моль/л, частота осцилляции капли – 0.1 Гц.

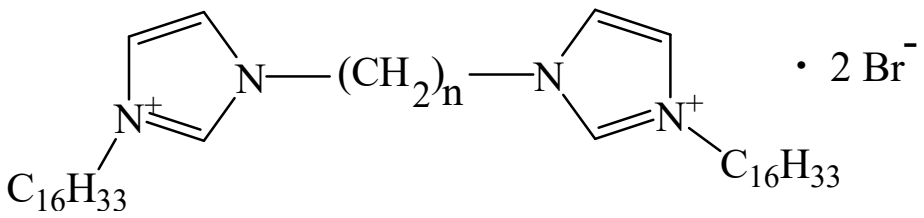
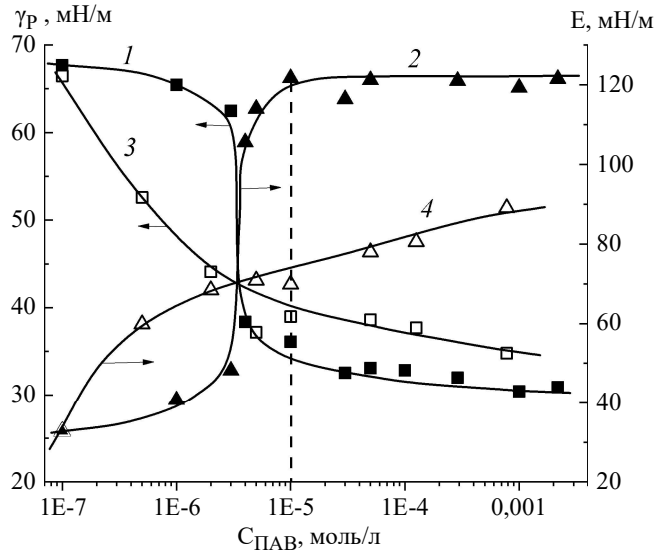


Рисунок 1. Хилько С.Л.

а



б

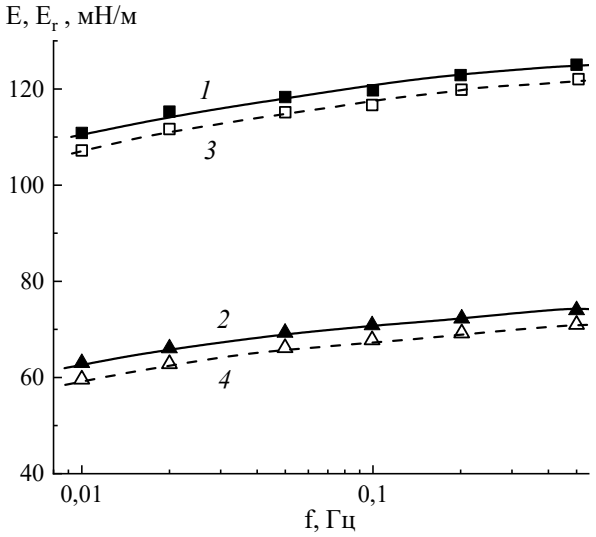
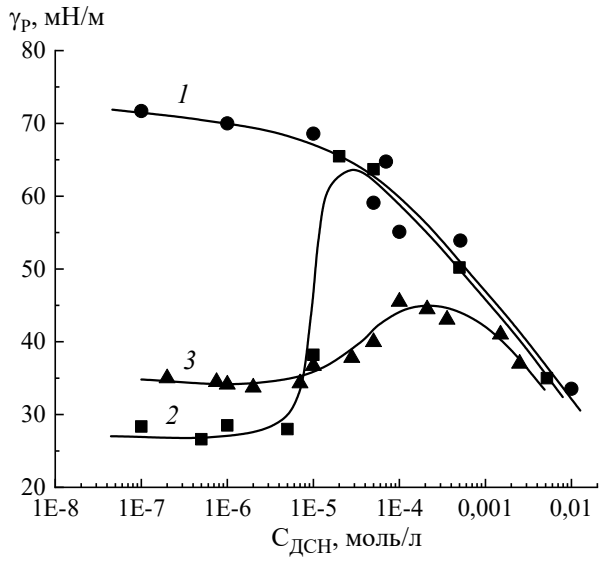


Рисунок 2. Хилько С.Л.

а



б

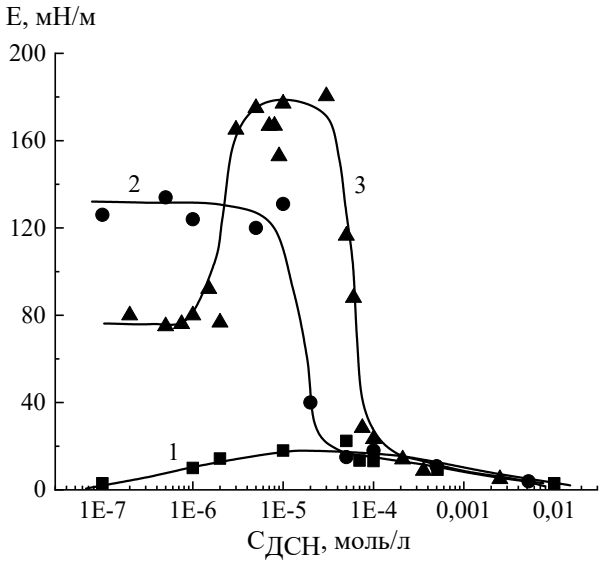
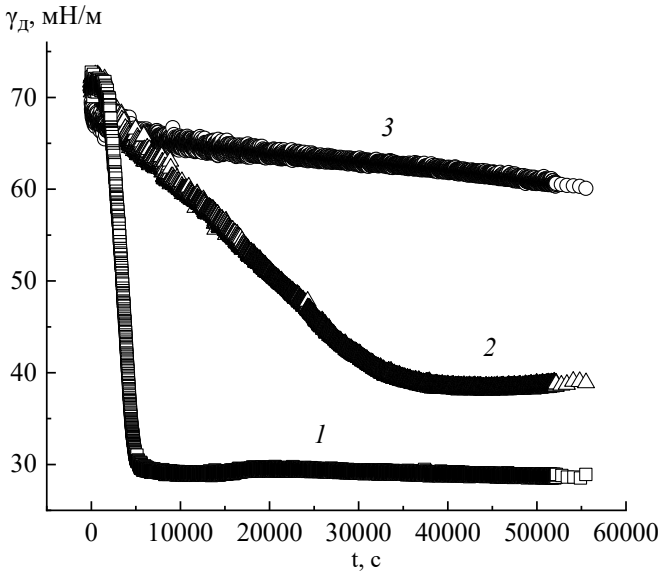


Рисунок 3. Хилько С.Л.

а



б

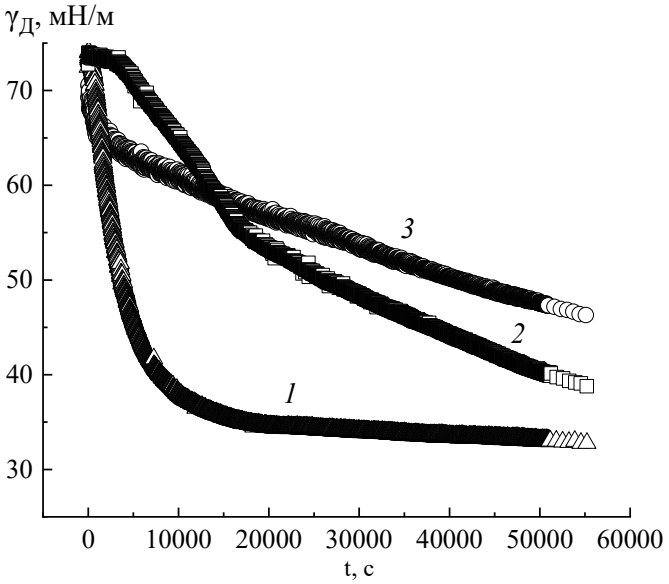
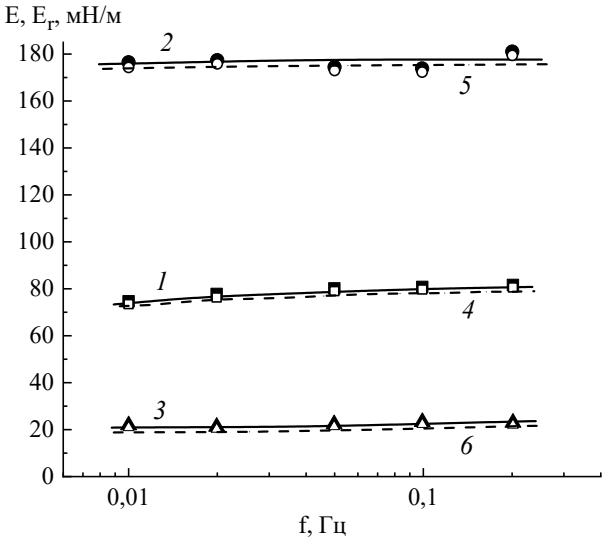


Рисунок 4. Хилько С.Л.

а



б

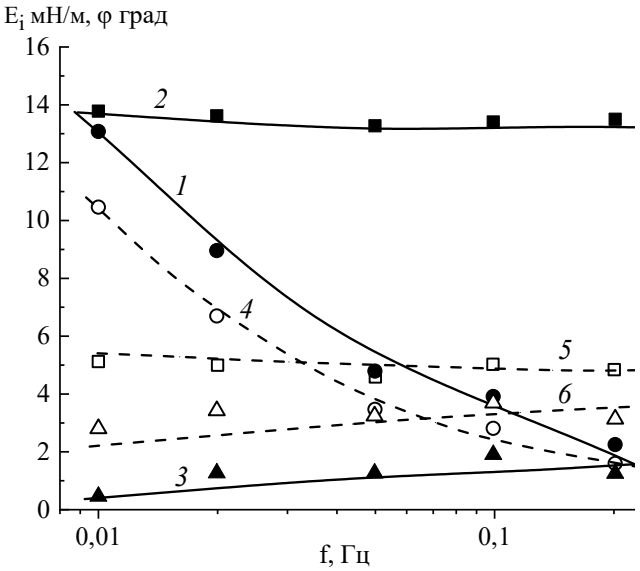


Рисунок 5. Хилько С.Л.

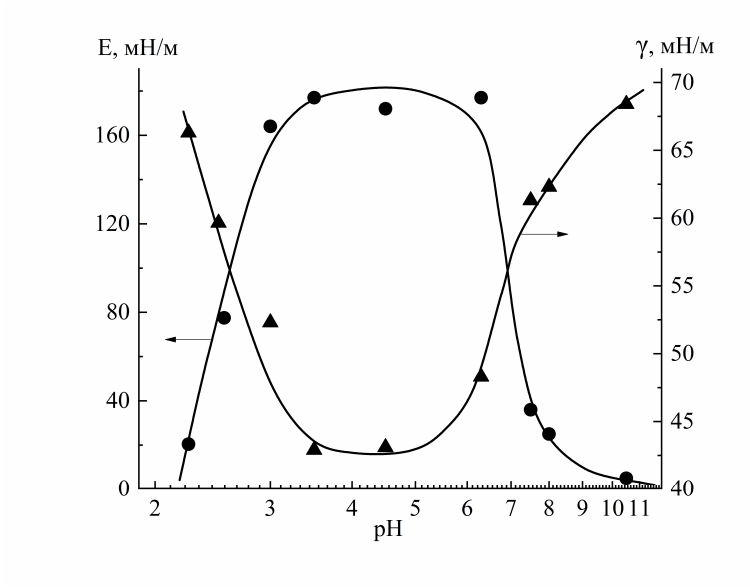
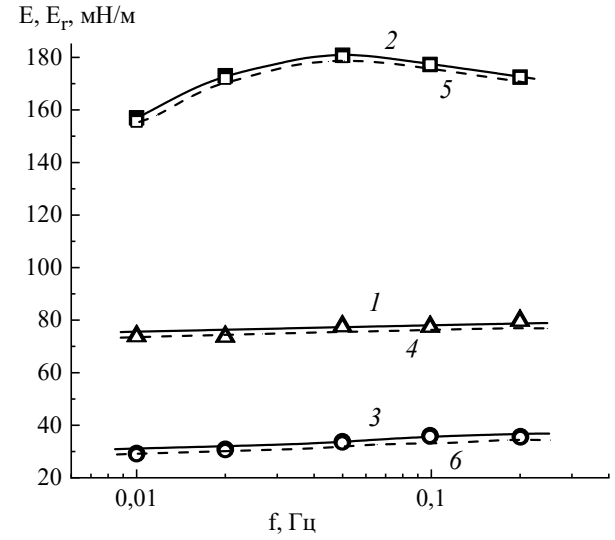


Рисунок 6. Хилько С.Л.

а



б

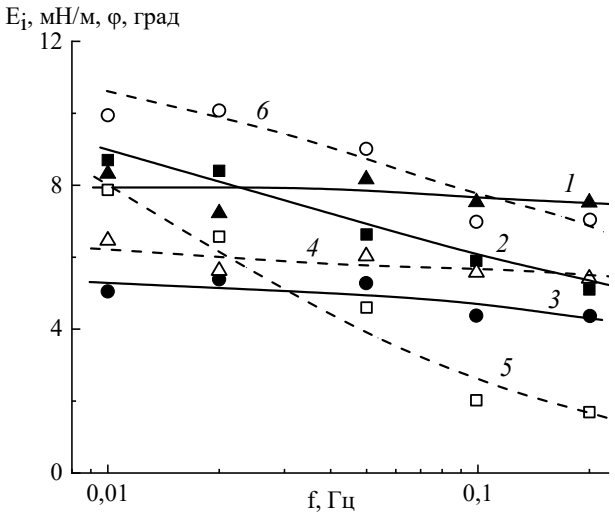
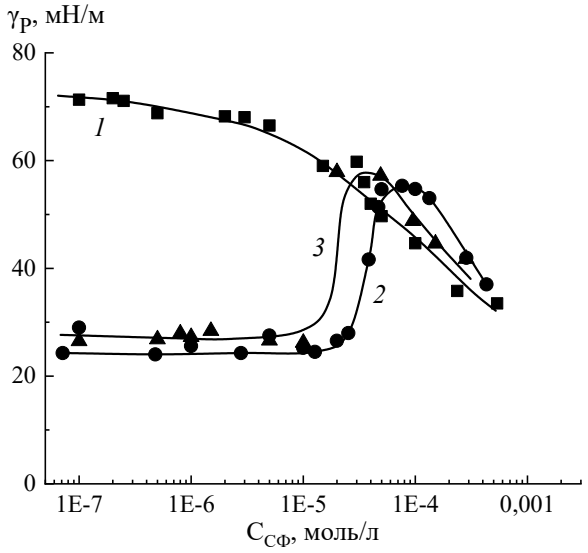


Рисунок 7. Хилько С.Л.

а



б

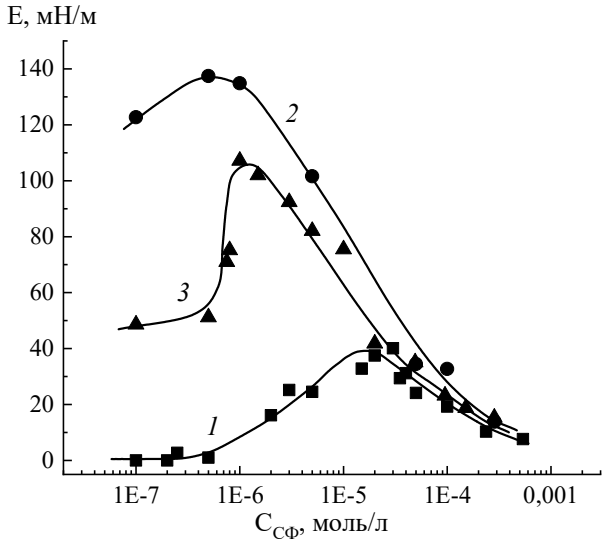
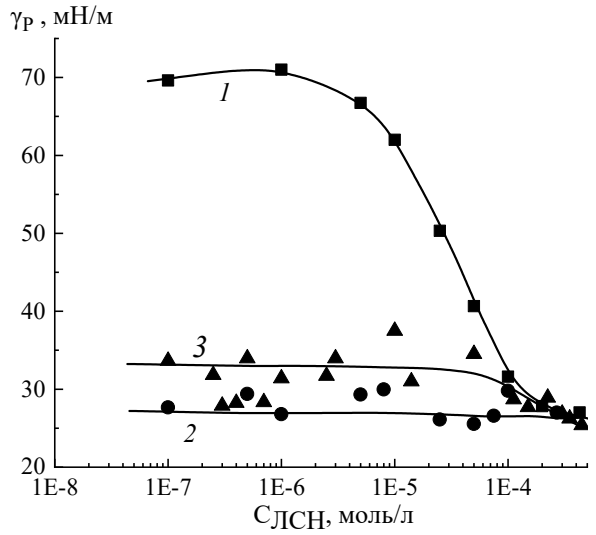


Рисунок 8. Хилько С.Л.

а



б

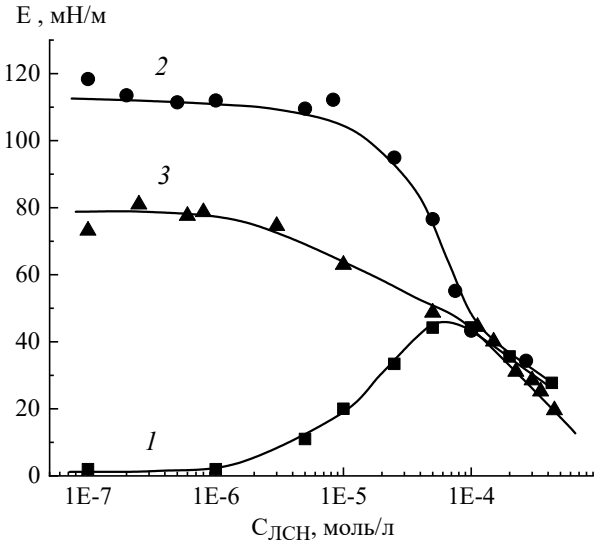


Рисунок 9. Хилько С.Л.

ПЕРЕВОД ТЕРМИНОВ

Дикатионные ПАВ - Dicationic surfactants

Димерные ПАВ - Dimeric surfactants

Диимидазолиевые ПАВ - Diimidazolium surfactants

Мостиковый фрагмент - Spacer fragment

Углеводородный радикал - Hydrocarbon radical

Анионактивные поверхностно-активные вещества - Anionic surfactants

Додецилсульфат натрия - Sodium dodecyl sulfate

Сульфонол – Sulfonol (Alkylbenzene sulfonates)

Лауретсульфат натрия - sodium laureth sulfate

Равновесное поверхностное натяжение - Equilibrium surface tension

Динамическое поверхностное натяжение - Dynamic surface tension

Дилатационный модуль - Dilation modulus

Дилатационная реология - Dilatational rheology

Модуль вязкоупругости - Viscoelastic modulus

Модуль упругости - Elasticity modulus

Модуль вязкости - Viscosity modulus

Фазовый угол - Phase angle

Релаксационные процессы - Relaxation processes

Тензиометрия - Tensiometry

Дилатационная реология - Dilatational rheology

Комплексы - Complexes

Устойчивость комплексов - Stability of complexes

Синергизм действия - Action synergism

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) - Critical micelle concentration (CMC)

Поверхностный слой - surface layer

Форма висячей капли – pendant drop form

Тензиометр - tensiometer

Частота осцилляции капли – drop oscillation frequency

Поверхностные характеристики – surface characteristics

Электростатические силы – electrostatic forces

Функциональные группы – functional groups

Межфазные свойства – interfacial properties