

УДК 544.77

С.Б. АЙДАРОВА¹, А.А. ШАРИПОВА¹,
R. MILLER², С. КУМАРГАЛИЕВА³, Н. БЕКТУРГАНОВА¹

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СМЕСИ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОГИДРОХЛОРИДА-ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ГЕКСАН

¹ Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”
Казахского национального технического университета имени К.И.Сатпаева, Алматы;

² Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam/Golm, Germany;

³ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

В данной работе исследовано межфазное натяжение смеси ПААХ-ДДСНа на границе раздела фаз вода/гексан с использованием метода тензиометрии (Drop profile tensiometry). Изотерма межфазного натяжения смеси ПААХ-ДДСНа смещена в сторону малых концентраций ДДСНа, при этом ее условно можно поделить на несколько участков, первый участок соответствует критической концентрации агрегации, второй участок начинается недалеко от точки осаждения, продолжаясь на участке осаждения и осветления раствора, сливается с изотермой чистого ПАВ и третий – максимум на изотерме межфазного натяжения при эквимолярном соотношении полиэлектролита с ПАВ. Определены скорость понижения межфазного натяжения, кинетические параметры формирования адсорбционного слоя и межфазная активность смеси ПААХ-ДДСНа.

В современных технологиях смеси полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются вследствие способности регулировать свойства дисперсных систем за счет их особого поведения на различных границах раздела фаз. Смеси ПАВ с полимерами обладают комплексом практически важных свойств, эффективно понижают поверхностное натяжение раствора, способны образовывать на межфазной границе прочные адсорбционные слои, благодаря чему могут быть использованы в качестве стабилизаторов эмульсий, пен и суспензий. Введение низкомолекулярных ПАВ в водные растворы полимеров является эффективным способом регулирования гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) макромолекул за счет образования полиэлектролитных комплексов и ассоциатов, обладающих высокой поверхностной активностью на различных границах раздела фаз.

Несмотря на то, что исследование поверхностного натяжения противоположно заряженных полиэлектролитов и ПАВ на границе раздела фаз водный раствор/воздух является объектом многочисленных исследований [1-9], их свойства на границе раздела фаз вода/масло изучены недостаточно полно [10-11]. Это связано как со сложностью проведения прямых инструментальных измерений на легкоподвижных границах раздела фаз, так и с метастабильностью изучаемых объектов, не говоря о сопутствующих процессах, влияющих на термодинамическую и структурно-механическую факторы устойчивости эмульсий.

В свете вышеизложенного, представлял интерес исследование межфазного натяжения водных растворов катионного полиэлектролита полиаллиламиногидрохлорида с анионным ПАВ додецилсульфатом натрия на границе с гексаном.

Полиаллиламиногидрохлорид является слабо активным, используется с другими полимерами, такими как полистиролсульфанат или эпихлоргидрин для получения мультислойных пленок [12-13], и не был хорошо изучен с точки зрения образования комплекса полиэлектролит-ПАВ.

Объекты и методы исследования

В качестве мицеллообразующего ПАВ использован анионактивный ПАВ додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$, фирмы “Aldrich” (Германия) марки «х.ч». На экспериментальных изотермах межфазного натяжения не обнаружен минимум, свидетельствующий об отсутствии поверхностно-активных примесей.

В качестве катионного полиэлектролита использован полиаллиламиногидрохлорид (ПААХ) с молекулярной массой $M_n = 5,6 \cdot 10^4$ производства “Aldrich” (Германия). Концентрация полиэлектролита оставалась неизменной и составляла 10^{-2} осново-моль/л.

В качестве растворителя использован гексан –производства Fluka (Швейцария), который очищен оксидом алюминия, после насыщен ультрачистой водой MilliQ.

Межфазное натяжение смеси ПААХ-ДДСНа измеряли методом анализа формы капли и пузырька на приборе PAT-1 (SINTERFACE технологий, Берлин, Германия) принцип которого был подробно описан в [14, 15]. Межфазное натяжение сверхчистой MilliQ воды на границе с гексаном составляло 51 мН/м при комнатной температуре (22 ° С).

Экспериментальная часть

Исследованию межфазного натяжения растворов бинарных смесей ПААХ-ДДСНа предшествовало изучение межфазного натяжения отдельных компонентов. Эксперименты проводились на приборе Profile Analysis Tensiometer PAT-1 (SINTERFACE Technologies, Берлин, Германия) в лаборатории «Interfaces» в Институте Макса Планка.

Результаты и их обсуждение

Из литературы известно, что ПАВ способны существенно изменять конформацию макромолекул полиэлектролита в водных растворах вследствие наличия электростатических или гидрофобных сил межмолекулярного взаимодействия [16-18]. В связи с этим представлял интерес выяснение влияния ПАВ на кинетику адсорбции и равновесное состояние адсорбционного слоя ПААХ на границе раздела фаз вода/гексан.

Существенное влияние на кинетику адсорбции макромолекул может оказывать их ассоциация с ПАВ или другими веществами, приводящая к изменению гидрофильно-липофильного баланса. Это особенно ярко проявляется в смесях противоположно заряженных ПАВ и полиэлектролитов [10, 11, 17, 18].

Схему взаимодействия катионактивного полиэлектролита ПААХ и анионактивного ДДСНа можно представить следующим образом:

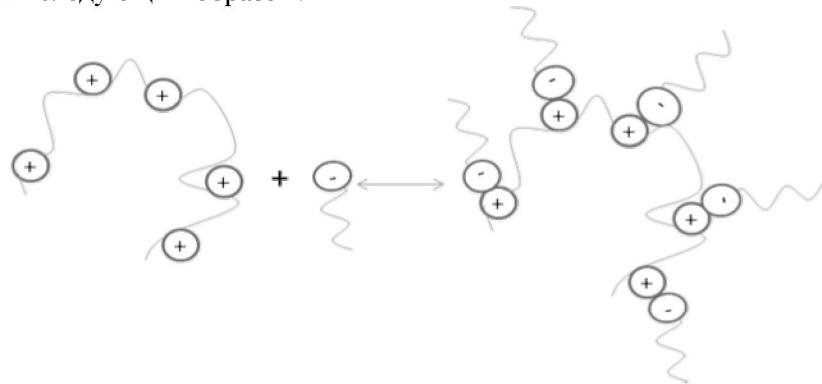


Рис. 1. Схема взаимодействия катионактивного полиэлектролита ПААХ и анионактивного ДДСНа

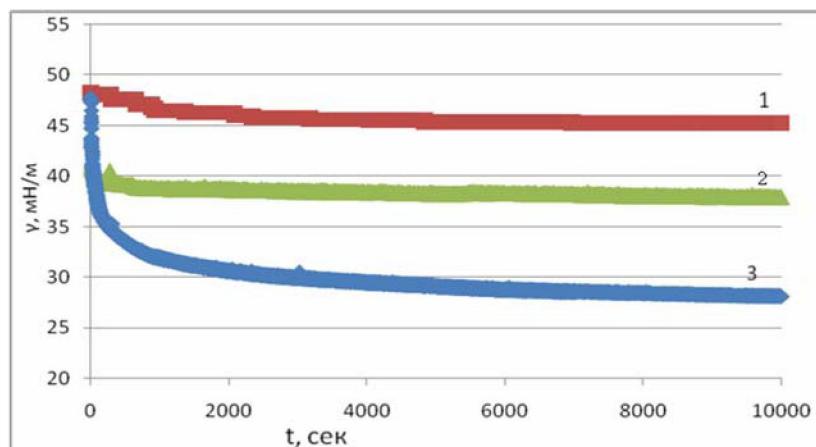


Рис. 2. Кинетика понижения межфазного натяжения полиэлектролита ПААХ (10^{-2} М), ДДСНа (10^{-4} М) и их смеси на границе раздела фаз вода/гексан

Сравнение кривых на рисунке 2 показывает, что скорость формирования адсорбционного слоя ДДСНа намного замедляется в присутствии ПААХ. Так, например, при концентрации ДДСНа 10^{-4} М для достижения равновесного значения необходимо меньше 20 минут, тогда как в присутствии ПААХ необходимо более 150 мин. Замедление скорости понижения межфазного натяжения водных растворов смесей полиэлектролитов с ПАВ можно объяснить как адсорбцией макромолекул полиэлектролита, так и смеси макромолекул ПАВ, в результате которого формируется смешанный межфазный адсорбционный слой.

При этом равновесные значения межфазного натяжения при концентрации 10^{-4} М составляют для чистого ДДСНа 40МН/м, а для комплекса ПААХ-ДДСНа 27МН/м, аналогично результатам Айдаровой С.Б и сотрудников [17-18].

Эффект снижения межфазного натяжения рассчитывался следующим образом:

$$\Delta\gamma_{\text{ПААХ}} = \gamma_{\text{вода/гексан}} - \gamma_{\text{ПААХ}}, \Delta\gamma_{\text{ДДСНа}} = \gamma_{\text{вода/гексан}} - \gamma_{\text{ДДСНа}}, \Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}} = \Delta\gamma_{\text{ПААХ}} + \Delta\gamma_{\text{ДДСНа}}, \Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{eff}} = -\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}} + \Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{экспер}} \quad (1)$$

В таблице представлены результаты обработки данных.

Таблица 1. Эффект снижения межфазного натяжения на границе гексана с водой для системы ПААХ-ДДСНа

$\gamma_{\text{вода/гексан}},$ МН/м	$\gamma_{\text{ПААХ}},$ МН/м	$\gamma_{\text{ДДСНа}},$ МН/м	$\Delta\gamma_{\text{ПААХ}},$ МН/м	$\Delta\gamma_{\text{ДДСНа}},$ МН/м	$\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{экспер}},$ МН/м	$\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}},$ МН/м	$\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{syn}},$ МН/м
50	46	38	4	12	23	16	7

Из таблицы видно, что ожидавший результат $\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}}$ 16 МН/м, тогда как экспериментально получили 23 МН/м, что указывает на возросшую эффективность в 1,5 раза.

Замедление кинетики снижения межфазного натяжения водных растворов высокомомолекулярных ПАВ (полиэлектролитов, белков) описано во многих работах [19-20, 22] и объяснялось медленной диффузией макромолекул к границе раздела фаз за счет больших размеров и электростатических, стерических и других факторов. Другой причиной указывалась дифференциация сегментов полиэлектролитов по поверхностной активности на межфазной границе [21].

Согласно современным представлениям кинетика адсорбции макромолекул определяется в основном двумя конкурирующими процессами – скоростью диффузии макромолекулярных клубков к поверхности и скоростью конформационной перестройки клубков на межфазной границе по полярности сегментов. Установлено, что в большинстве случаев кинетика адсорбции полиэлектролитов, отражающееся на кинетике снижения межфазного натяжения лимитируется скоростью конформационной перестройки является длительной.

Обсуждение кинетических кривых (рисунок 2) проведем, условно разделив их на две области, и принимая во внимание теорию адсорбции полимеров Зильберберга и Фриша-Симхи-Эйриха [21].

Количественная оценка показывает значения скорости понижения межфазного натяжения растворов ПААХ на втором участке кинетических кривых (V_2) на один-два порядка меньше V_1 . Такая существенная замедленность снижения межфазного натяжения может быть связана с тем, что кинетика адсорбции на этом участке определяется скоростью дифференциации сегментов макромолекулы на межфазной границе. Значения скорости снижения σ на первом участке $V_1 = -(\frac{dy}{dt})$ кривых зависимости $y(\tau)$ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Скорости понижения межфазного натяжения водных растворов ПААХ и смеси ПААХ-ДДС

Объекты	$V_1, \frac{\text{мН}}{\text{м} \cdot \text{с}}$	$V_2, \frac{\text{мН}}{\text{м} \cdot \text{с}}$
ПААХ ($C=1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{осн-моль}}{\text{л}}$)	0,94	0,056
ПААХ-ДДСНа $n=0,01$ ($n=\frac{[\text{ДДС}]}{[\text{ПААХ}]}$)	0,23	0,008

Для получения дополнительной информации о скорости понижения межфазного натяжения водных растворов ПААХ и ПААХ-ДДСНа кинетические зависимости межфазного натяжения растворов смесей обработаны с помощью уравнения, предложенного в [20-21]:

$$\lg [2.3 \lg \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma_\tau - \gamma_\infty}] = \lg k + n \lg \tau, \quad (2)$$

где γ_τ – межфазное натяжение раствора в момент времени τ ; γ_∞ – равновесное межфазное натяжение; γ_0 – межфазное натяжение в момент времени $\tau=0$; k – константа скорости адсорбции; n – безразмерная константа.

По величинам n можно судить о лимитирующей стадии адсорбции макромолекул: при $n \approx 0,5$, согласно [22], кинетика понижения межфазного натяжения определяется скоростью диффузии макромолекул из объема раствора к границе раздела фаз, а при $n \approx 1,0$ кинетика понижения межфазного натяжения контролируется конформационными перестройками макромолекул непосредственно в адсорбционном слое.

Путем построения зависимости $\lg [2.3 \lg \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma_\tau - \gamma_\infty}]$ от $\lg \tau$ были найдены константы k и n и рассчитаны времена релаксации адсорбционных слоев ПААХ и ПААХ-ДДСНа.

Таблица 3. Кинетические показатели формирования адсорбционных слоев ПААХ и ПААХ-ДДСНа на межфазной границе вода/гексан

объекты параметры	ПААХ(10^{-2} осн.М)	ПААХ(10^{-2} осн.М) -ДДС (10^{-4} М)
K	0,04	0,06
n	0,58	0,6
τ , мин	110	30

Из данных таблицы 3 следует, что лимитирующей стадией адсорбции молекул ПААХ и ПААХ-ДДСНа является их диффузия из объема раствора к межфазной границе. При этом время релаксации для ассоциата ПААХ-ДДСНа почти в 4 раза меньше, чем для полиэлектролита, что происходит за счет ускорения процесса диффузии макромолекул к поверхности раздела и дифференциации сегментов на межфазной границе.

Наблюдаемые особенности кинетики понижения межфазного натяжения водных растворов смесей противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов и ПАВ можно объяснить, учитывая особенности их взаимодействия в водных растворах. Ассоциация противоположно заряженных СПЭ и МПАВ в водных растворах, реализуемая за счет электростатических взаимодействий, приводит к значительной гидрофобизации полиэлектролитных цепей и снижению электростатической свободной энергии полимера [18]. В результате этого полимерные клубки значительно компактизуются. Это может быть одной из причин ускоренного снижения межфазного натяжения на начальном участке кинетических кривых, поскольку с увеличением компактизации клубков, в соответствии с уравнением Эйнштейна-Смолуховского, можно ожидать увеличения их коэффициента диффузии.

Взаимодействие полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами сопровождается значительными конформационными превращениями полиэлектролитных цепей. Изменения конформации полиэлектролитов, наблюдаемые при электростатическом связывании ими ионных ПАВ, сопровождаются повышением их компактизации. Связывание же ПАВ с полиэлектролитами за счет гидрофобных взаимодействий приводит, наоборот, к разворачиванию макромолекулярного клубка и улучшению растворимости полиэлектролита. Степень проявления этих эффектов зависит от многих факторов: природы (дифильности, типа функциональных групп) полиэлектролита и ПАВ, молекулярной массы ПЭ, относительной концентрации полиэлектролита и ПАВ в растворе, температуры, pH и др.

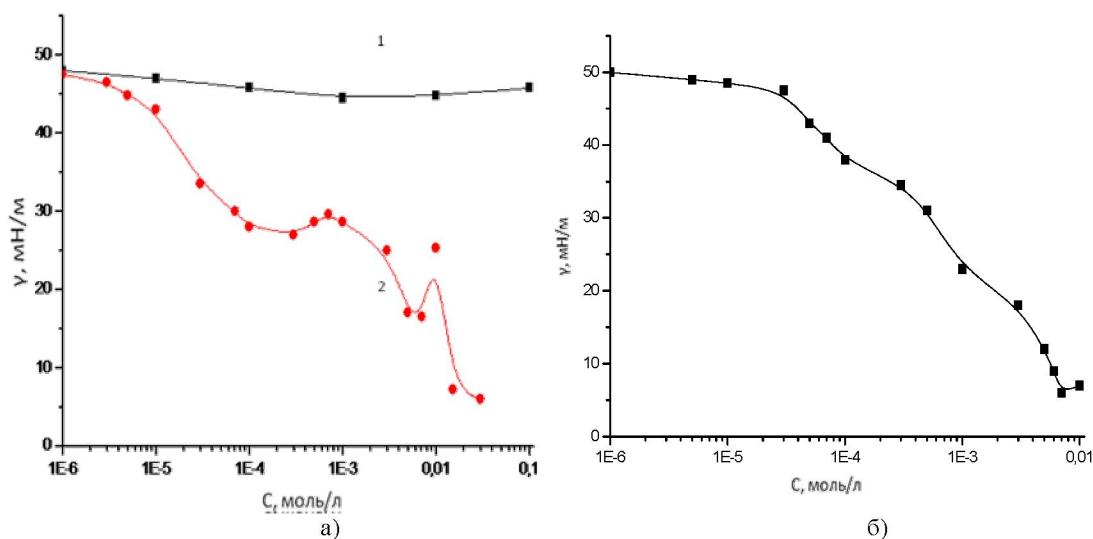


Рис. 3. Изотерма межфазного натяжения катионного полиэлектролита ПААХ (кривая 1) при концентрации 1×10^{-2} осн-М и смеси полиэлектролита ПААХ с ДДСНа (кривая 2) (3а) и анионного ПАВ ДДСНа (3б) на границе раздела фаз вода/гексан

По равновесным значениям межфазного натяжения построены изотермы межфазного натяжения водных растворов ДДСНа с ПААХ при постоянной концентрации 10^{-2} осн-М (рис. 3).

Из рисунка 3 видно, что добавление полиэлектролита приводит к значительному уменьшению межфазного натяжения при малых концентрациях растворов ДДСНа. Причем, обнаружены три участка, первый из которых – в области малых концентраций ДДСНа, где еще не наблюдается помутнение в присутствии полимера, второй – начинается недалеко от точки осаждения, продолжаясь на участке осаждения и осветления раствора, сливаются с изотермой чистого ДДСНа, третий участок – максимум на изотерме межфазного натяжения при эквимолярном соотношении полиэлектролита с ПАВ. Предполагается, что первое плато обусловлено электростатическим связыванием анионов ДДСНа с катионами полимера, а второе – адсорбцией второго слоя ионов ПАВ на первом слое. Далее, поскольку все места полимера, способные связывать ПАВ, заняты, начинается образование мицелл ДДС, которые возможно будут также связаны с частицей поликомплекса за счет дальнодействующих сил второго порядка.

Появление максимума на изотерме межфазного натяжения растворов смеси ПААХ с ДДСНа можно объяснить образованием грубодисперсных частиц комплекса, выпадающих в осадок вблизи от ККМ ДДСНа. Седиментация трудно растворимого полиэлектролитного комплекса ПАВ снижает концентрацию поверхностно-активных молекул (макромолекулы и ионы МПАВ) на МФАС. В связи с этим, межфазное натяжение раствора в момент выпадения в осадок комплекса резко повышается, однако не до значения межфазного натяжения чистого растворителя [10-11].

Согласно схеме на рисунке 1, приведенной выше, за счет протекания ионообменной реакции между макромолекулами катионного полиэлектролита с противоположно заряженными ионами ПАВ (ДДСНа) в растворе происходит образование более гидрофобизированного продукта, обладающего более высокой поверхностной активностью. По всей вероятности, можно предположить, что при низких концентрациях ДДСНа за счет ионообменного взаимодействия образуется поликомплекс нестехиометрического состава, что позволяет ему оставаться в растворе и на межфазном адсорбционном слое, представляющий собой смешанный слой ПАВ и полиэлектролита.

Особое внимание привлекает смещение излома на изотерме межфазного натяжения ДДСНа в присутствии ПААХ, указывающее на уменьшение ККМ на 2 порядка, т.е. в 100 раз. Аналогичный феномен был обнаружен впервые Айдаровой С.Б. и сотрудниками при изучении поверхностного натяжения композиций ПЭИ с ДДСНа [18].

Впоследствии различными авторами также были установлены подобные смещения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ в присутствии полиэлектролита.

Из изотерм межфазного натяжения была предпринята попытка расчета межфазной активности ПААХ с ДДСНа согласно уравнению Ребиндера $G = (-d\gamma / dc)_{c \rightarrow 0}$, где межфазная активность ДДСНа составляла $G_{\text{ДДСНа}}=20*10^3$ мН* m^2 /моль, межфазная активность ПААХ – $G_{\text{ПААХ}}=10^3$ мН* m^2 /моль, межфазная активность смеси – $G_{\text{ПААХ-ДДСНа}}=40*10^3$ мН* m^2 /моль. Как видно из полученных значений, межфазная активность бинарных растворов, оцененная по Ребиндери, возрастает по отношению к смеси ПААХ- ДДСНа, при этом ККМ смеси снижается.

Совокупность экспериментальных результатов позволяет сделать предположение о том, что макромолекулы, выступая в качестве матрицы для молекул ПАВ ускоряют и способствуют образованию мицелл ПАВ вдоль цепей при их низких, далеких от ККМ концентрациях. В пользу этого предположения также можно привести соотношение размеров статистических клубков, заряженных макромолекул полиэлектролита (500 Å) и молекул ПАВ (25Å). Таким образом, этот процесс может быть схематически продемонстрирован следующим образом:

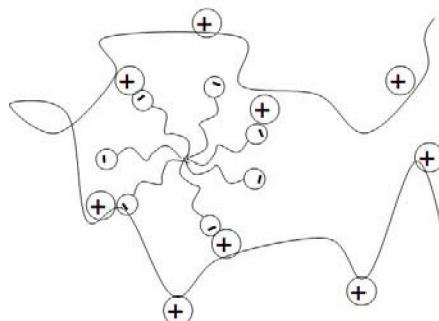


Рис. 4. Схема образования комплекса ПААХ- ДДСНа при ККМ ПАВ

Как видно из схемы, при малых относительных концентрациях ПАВ к полиэлектролиту, поликомплекс сохраняет растворимость за счет избыточного количества незаблокированных молекулами ПАВ положительно заряженных функциональных групп ПААХ.

Далее на плато происходит формирование мицелл ПАВ на полиэлектролитной цепочке, сопровождающейся появлением более упорядоченной структуры в межфазном адсорбционном слое за счет самоорганизации макромолекулы поликомплекса с иммобилизованными молекулами ПАВ. Можно предположить, что за счет нейтрализации зарядов анионов ПАВ функциональными группами ПААХ снижается кулоновские силы электростатического отталкивания между молекулами ПАВ в адсорбированном слое, что обеспечивает более компактную упаковку, позволяя тем самым адсорбироваться большему количеству молекул ПАВ. При этом можно ожидать уменьшение удельной площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ в межфазном адсорбционном слое.

Максимум на изотерме межфазного натяжения свидетельствует об образовании поликомплекса со стехиометрическим составом.

Дальнейшее снижение межфазного натяжения объясняется с сверхэквимольным связыванием молекул ПАВ уже макромолекулами поликомплекса за счет гидрофобных взаимодействий плотных частиц с анионами ПАВ.

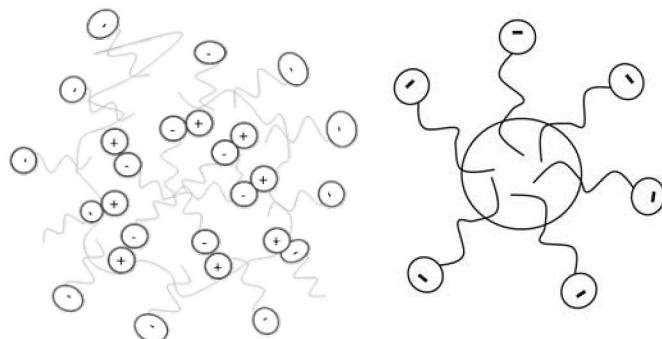


Рис. 5. Схема образования комплекса ПААХ- ДДСНа при концентрации ПАВ выше ККМ

Внезапное резкое увеличение поверхностного натяжения вблизи нулевой электрофоретической подвижности и появление осадка наблюдалось также в комплексе полиэлектролит ПДМДААХ/ ДДСНа [23]. Резкое увеличение поверхностного натяжения комплекса ПДМДААХ/ДДСНа связано с частичным обеднением комплекса полиэлектролит /ПАВ с поверхности, а последующее снижение поверхностного натяжения происходит из-за увеличения адсорбции ДДСНа, так как увеличивается свободная концентрация мономеров ДДСНа [23].

Таким образом, изучено межфазное натяжение смеси ПААХ- ДДСНа на границе раздела фаз вода/гексан с использованием метода тензиометрии (Drop profile tensiometry).

Изотерма межфазного натяжения смеси ПААХ- ДДСНа смещена в сторону малых концентраций ДДСНа при этом ее условно можно поделить на несколько участков, первый участок соответствует критической концентрации агрегации ККА, второй участок начинается недалеко от точки осаждения, продолжаясь на участке осаждения и осветления раствора, сливается с изотермой чистого ПАВ и третий –максимум на изотерме межфазного натяжения при эквимолярном соотношении полиэлектролита с ПАВ. Это объясняется компактизацией макромолекулярных клубков при электростатическом взаимодействии с ПАВ вплоть до выделения продуктов реакции в виде дисперсных частиц коллоидных размеров, сопровождающейся гидрофобизацией полиэлектролитных цепей. Скорость понижения межфазного натяжения и межфазная активность смеси ПААХ – ДДСНа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tonigold K., Varga I., Nylander T., Campbell R.A. Effects of aggregates on mixed adsorption layers of poly(ethylene imine) and sodium dodecyl sulfate at the air/liquid interface // Langmuir. 2009. V.25. P. 4036-4046
2. Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Zhang J. Adsorption of polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air-solution interface: poly(ethyleneimine)/sodium dodecyl sulfate// Langmuir. 2005. V.21. P.10061–10073.
3. Wang H., Wang Y., Yan H., Zhang J., Thomas R. K. Binding of sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethyleneimines in aqueous solution at different pH values // Langmuir. 2006.V.22.P. 1526–1533.
4. Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Taylor D., Zhang J., Zhang X The impact of electrolyte on the adsorption of sodium dodecyl sulfate/polyethyleneimine complexes at the air-solution interface // Langmuir. 2007. V.23. P.3690–3698.
5. Meszaros R., Thompson L., Bos M., Varga I., Gilanyi T. Interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethyleneimine: Surfactant-induced polymer solution colloid dispersion transition// Langmuir. 2003. V.19. P. 609–615.
6. Vaknin D., Dahlke S., Travesset A., Nizri G., Magdassi S. Induced Crystallization of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes at Water surfaces // Phys. Rev. Lett. 2004. V.93 P.218-302.
7. Merta J., Stenius P Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V.149. P.367.
8. Terada E., Samoshina Y., Nylander T., Lindman B. Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surfaces. I.Silica surfaces // Langmuir. 2004. V.20. P.1753.
9. Moglianetti M., Li P., Malet F., Armes S., Thomas R., Titmuss S. Interaction of Polymer and Surfactant at the Air-Water Interface: Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) and Sodium Dodecyl Sulfate // Langmuir. 2008. V.24. P.12892-12898.
10. Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylaminehydrochloride/sodium dodecylsulphate at water/air and water/hexane interfaces // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. Vol.391. P. 112-118
11. Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Dilatational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011.Vol.391. P. 130-134
12. Rama Rao G.V., Konishi T., Ise N. Ordered structures in poly(allylamine hydrochloride) gel and sodium dodecylbenzenesulfonate surfactant complexes // Polymer. 2001.V.42. P.6817-6821.
13. Lourenco J.M.C., Ribeiro P.A., Botelho do Rego A.M., Braz Fernandes F.M., Moutinho A.M.C., Raposo M Counterions in poly(allylamine hydrochloride) and poly(styrene sulfonate) layer-by-layer films // Langmuir. 2004. V.20. P.8103-8109.
14. Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L. Novel methods to study interfacial layers. Studies in Interface Science/ D. Möbius and R. Miller (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 2001. V. 11. P.439-484.
15. 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 // Advanced in Colloid and Interface Science. 2007. V.134–135. P.322.
16. Kwak J. Polymer-surfactant systems. Surfactant Science Series/ NY: Marcel Dekker, 1998.
17. Aidarova S.B., Musabekov K.B., Ospanova Z.B., Guden M. Foaming binary solution mixtures of low molecular surfactant and polyelectrolyte //Journal of Materials Science V.41 №13. 2006. P. 3979-3986
18. Айдарова С.Б. Межфазные слои поликомплексов синтетических полимеров на границе раздела вода-воздух. Дис. докт. хим. наук. М.: Фонды МИТХТ, 1992. 39 с.

19. Фадеев А.С., Левачев С.М., Ямпольская Г.П., Рудой В.М., Измайлова В.Н. Влияние pH и ионной силы субфазы // Коллоидный журнал. 1999. Т.61. №4. С.558
20. Трапезников А.А., Винс В.Г., Широкова Г.Ю. Кинетика снижения поверхностного натяжения в растворах белков // Коллоидный журнал. 1981. Т.41. №2. С.323.
21. Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. The adsorption of Flexible Macromolecules // Journal of Pphysical chemistry. 1953. V.57. P. 584-589.
22. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 368 с.
23. Staples E., Tucker I., Penfold J., Warren N., Thomas RK. Organization of polymer-surfactant mixtures at the air-water interface: sodium dodecyl sulfate and poly(dimethyldiallyl ammonium chloride) // Langmuir. 2002. №18 P.5147–5153.

REFERENCES

1. Tonigold K., Varga I., Nylander T., Campbell R.A. *Langmuir*, **2009**, 25, 4036-4046 (in Eng.).
2. Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Zhang J. *Langmuir*, **2005**, 21, 10061–10073 (in Eng.).
3. Wang H., Wang Y., Yan H., Zhang J., Thomas R. K. *Langmuir*, **2006**, 22, 1526–1533 (in Eng.).
4. Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Taylor D., Zhang J., Zhang X. *Langmuir*, **2007**, 23, 3690–3698 (in Eng.).
5. Meszaros R., Thompson L., Bos M., Varga I., Gilanyi T. *Langmuir*, **2003**, 19, 609–615 (in Eng.).
6. Vaknin D., Dahlke S., Travesset A., Nizri G., Magdassi S. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 218-302 (in Eng.).
7. Merta J., Stenius P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 149, 367 (in Eng.).
8. Terada E., Samoshina Y., Nylander T., Lindman B. *Langmuir*, **2004**, 20, 1753 (in Eng.).
9. Moglianetti M., Li P., Malet F., Armes S., Thomas R., Titmuss S. *Langmuir*, **2008**, 24, 12892-12898 (in Eng.).
10. Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 391, 112-118 (in Eng.).
11. Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 391, 130-134 (in Eng.).
12. Rama Rao G.V., Konishi T., Ise N. *Polymer*, **2001**, 42, 6817-6821 (in Eng.).
13. Lourenco J.M.C., Ribeiro P.A., Botelho do Rego A.M., Braz Fernandes F.M., Moutinho A.M.C., Raposo M. *Langmuir*, **2004**, 20, 8103-8109 (in Eng.).
14. Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L. Studies in Interface Science, D. Möbius and R. Miller (Eds.), Amsterdam: Elsevier, **2001**, 11, 439-484 (in Eng.).
15. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B. *Advanced in Colloid and Interface Science*, **2007**, 134–135, 322 (in Eng.).
16. Kwak J. *Surfactant Science Series*. NY: Marcel Dekker, **1998** (in Eng.).
17. Aidarova S.B., Musabekov K.B., Ospanova Z.B., Guden M. *Journal of Materials Science*, **2006**, 41, 13, 3979-3986 (in Eng.).
18. Aidarova S.B. Doctor of chem.Sci. Diss.M.: MIFCT funds, **1992**. 39p (in Russ.).
19. Fadeev A.S., Levachev S.M., Yampol'skaya G.P., Rudoi V.M., Izmailova V.N. *Colloidnyi journal*, **1999**, 61, 4, 558p (in Russ.).
20. Trapeznikov A.A., Vins v.G., Shirokova G.Y. *Colloidnyi journal*, **1981**, 41, 2, 323 (in Russ.).
21. Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. *Journal of Pphysical chemistry*, **1953**, 57, 584-589 (in Eng.).
22. Rehbinder P.A. Izbrannye trudi. M.:Nauka, **1978**, 368 p (in Russ.).
23. Staples E., Tucker I., Penfold J., Warren N., Thomas RK. *Langmuir*, **2002**, 18, 5147–5153 (in Eng.).

Айдарова С.Б.¹, Шерипова А.А.¹, Miller R.², Құмарғалиева С.³, Бектүрғанова Н.¹

ПОЛИАЛЛИЛАМИНОГИДРОХЛОРИД МЕН НАТРИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТЫ ҚОСПАСЫНЫң
СУ/ГЕКСАН ФАЗААРАЛЫҚ ШЕКАРАСЫНДАҒЫ БЕТТИК КЕРІЛУІ

¹Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті,
жоғары оқу орнынан кейінгі халықаралық институт “Excellence PolyTech”, Алматы;

²Макс-Планк Институты, Берлин, Германия;

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Тензиометрия тәсілін (Drop profile tensiometry) қолдана отырып ПААХ-ДДСНа қоспасының фазааралық беттік керілуі зерттелді. Фазааралық беттік керілу изотермасы ДДСНа концентрациялары аз жаққа қарай ығысқанын және оны бірнеше аумақта бөлуге болатыны көрсетілді. Бірінші аумақ агрегацияның сыни концентрациясына сәйкес келсе, екінші – тұндыры аумағынан басталады және таза БАЗ-дың изотермасымен бірлеседі. Үшінші аумақ полиэлектролит пен БАЗ-дың эквимолярлы аракатынасындағы фазааралық беттік керілу изотермасындағы максимумы болып табылады. Сонымен қатар көрсетілген жұмыста фазааралық беттік керілудің азаю жылдамдығы, адсорбциялық қабаттың түзілу кинетикалық параметрлері және ПААХ – ДДСНа қоспасының беттік белсенділік мәндері есептелінді.

S.B. Aidarova¹, A.A. Sharipova¹, R. Miller², S. Kumargalieva³, N. Bekturjanova¹

INTERFACIAL TENSION OF POLYALLYLAMINOHYDROCHLORIDE
SODIUM DODECYLSULPHATE AT THE WATER/HEXANE INTERFACE

¹International Postgraduate Institute “Excellence PolyTech”
of Kazakh National Technical University after K.I.Satpaev, Almaty;
²Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Berlin, Germany;
³Al-Faraby Kazakh National University, Almaty

The interfacial tension of the PAAH-DDSNa mixture at the water/hexane interface by tensiometry (Drop profile tensiometry) was investigated. Interfacial tension isotherm of PAAH-DDSNa mixture is shifted towards low DDSNa concentrations. It can be divided into several parts, the first part corresponds to the critical concentration of aggregation, the second part begins near the point of deposition, continuing on the part of deposition and clearing of solution, merges with the isotherm of pure surfactant and the third – the maximum in the interfacial tension isotherm at an polyelectrolyte to surfactant equimolar ratio. The rate of interfacial tension reduction, kinetic parameters of the adsorption layer and the interfacial activity of the PAAH – DDSNa mixture were determined.