

УДК 541.183:532.64

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРАМИ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Костенко, О.А. Соболева

{кафедра коллоидной химии; e-mail: csoboleva@colloid.chem.msu.ru}

Изучено взаимное влияние неионогенного (Тритон X-305) и катионного (бромид тетрадецилтриметиламмония) поверхностно-активных веществ на их адсорбцию из водного раствора на гидрофобизованном стекле, на величины межфазного натяжения на границе раствор/твердое тело, на состав смешанного адсорбционного слоя и на параметры взаимодействия между молекулами ПАВ в смешанных адсорбционных слоях.

Исследования свойств смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеют большую практическую значимость и востребованы, например, в косметическом и фармацевтическом производстве, при создании моющих композиций, во флотации, в химической промышленности, при нанесении покрытий – словом, во всех отраслях производства, где используются ПАВ. В настоящее время весьма полно исследовано поведение смесей ПАВ при мицеллообразовании и адсорбции на границе раздела фаз водный раствор ПАВ/воздух. В значительно меньшей степени изучена адсорбция смесей ПАВ на твердых адсорбентах и практически отсутствуют сведения о влиянии смесей ПАВ на межфазную энергию на границе раствор – твердое тело. Между тем направленное изменение с помощью смесей ПАВ свойств твердой поверхности позволяет регулировать устойчивость суспензий и золь, а также управлять смачиванием, капиллярным течением и адгезией.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния смесей катионного и неионогенного ПАВ на межфазную энергию и адсорбцию на границе раздела фаз водный раствор/неполярное твердое тело. В исследовании использовали комплекс методов, включающий измерения контактных взаимодействий, капиллярного поднятия и адсорбции, что позволило получить достаточно полную информацию о поведении смесей ПАВ на межфазной поверхности.

Объекты исследования

В работе использовали следующие ПАВ: катионное – тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТТАБ) фирмы “Merck” (Германия) (критическая концентрация мицеллообразования ККМ = $4 \cdot 10^{-2}$ М) и неионогенное ПАВ – *n*-третоктилфениловый эфир

триаконта-этиленгликоля (Тритон X-305, TX-305) фирмы “Ferak Berlin” (Германия) (ККМ = 10^{-3} М). Чистота обоих ПАВ составляла 98%. В эксперименте использовали растворы с общей концентрацией *C* от 10^{-6} до 10^{-2} М; мольная доля (α) неионогенного ПАВ в смесях составляла 0,5; 0,2; 0,05. Растворы были приготовлены на дистиллированной воде (электропроводность $\kappa = 2 \cdot 10^{-6}$ См/см) последовательным разбавлением. Эксперимент проводили при комнатной температуре 22–25°C.

В качестве твердой поверхности использовали гидрофобизированное стекло. Плавленное стекло является молекулярно гладкой поверхностью, гидрофобизация которой позволяет получить химически стабильную однородную поверхность с воспроизводимыми характеристиками [1]. Образцы для измерения контактных взаимодействий готовили из свежеснятого стеклянного капилляра. В эксперименте по изучению капиллярного поднятия использовали стеклянные капилляры производства “Сходненского завода” с внутренним радиусом $r_0 = 0,30 \pm 0,02$ мм. Стеклянные образцы и капилляры гидрофобизировали в парах диметилдихлорсилана (ДДХС, “Fluka”, чистота 98%) при комнатной температуре в течение суток с последующим промыванием в хлороформе. По результатам измерений удельная поверхностная энергия σ_{sl} на границе образец–вода (S–L) составила $(52 \pm 3,5)$ мДж/м², что может служить доказательством полной гидрофобизации стекла. В результате гидрофобизации краевой угол θ воды в капиллярах составил $(105 \pm 0,7)^\circ$. Такое значение угла также указывает на практически полную гидрофобизацию поверхности [2, 3].

Для изучения адсорбции ПАВ использовали кварцевый песок (“Sigma”, удельная поверхность $S_{уд} =$

0,03 м²/г). Песок гидрофобизировали выдерживанием в течение двух суток в 2%-м растворе ДДХС в хлороформе с последующим промыванием чистым хлороформом и сушкой на воздухе.

Методы исследования

Поверхностное натяжение σ_{lv} растворов ПАВ и их смесей измеряли методом максимального давления в пузырьке.

Для определения σ_{sl} использовали метод измерения контактных взаимодействий [1]. Определяя силу притяжения между выпуклыми твердыми поверхностями, погруженными в раствор $F(h)$, можно рассчитать межфазное натяжение на границе твердое тело/раствор по уравнению

$$\sigma_{sl} = F(h)/2\pi k, \quad (1)$$

где k – геометрический параметр, определяемый кривизной контактирующих поверхностей. В случае двух сферических поверхностей с разными радиусами (r' и r'') $k = 2r'r''/(r' + r'')$. Радиусы r' и r'' для каждой пары контактирующих образцов определяли с помощью горизонтального микроскопа. В среднем радиус кривизны сферических образцов составлял 1 мм.

Адсорбцию ТХ-305 и ТТАВ на гидрофобизированном кварцевом песке определяли по убыли концентрации ПАВ в растворе:

$$\Gamma = (C_0 - C_p) V / (m S_{уд}), \quad (2)$$

где V – объем раствора, m – навеска адсорбента, C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации растворов ПАВ.

Для изучения адсорбции ТХ-305 использовали метод спектрофотометрии [4]. Спектры поглощения растворов ТХ-305 получали с помощью спектрофотометра “Agilent 8453” фирмы “Agilent Technologies”.

Адсорбцию ТТАВ на гидрофобизированном кварцевом песке определяли с использованием меченого тритием ПАВ [5, 6] (при растворении меченого ТТАВ в воде радиоактивность раствора пропорциональна его концентрации). Радиоактивность раствора определяли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре “Rack Beta 1215” (“LKB-Wallac”, Финляндия). Метод позволяет определить исходную и равновесную концентрацию раствора по его радиоактивности и рассчитать адсорбцию по уравнению (2).

Другим способом получения данных о параметрах адсорбционного слоя на границе раздела фаз

гидрофобизированное стекло/раствор ПАВ служил метод измерения капиллярного поднятия. При совместном решении уравнений Гиббса и Юнга адсорбцию на границе водный раствор/низкоэнергетическое твердое тело Γ_{sl} можно рассчитать по уравнению:

$$\Gamma_{sl} = \frac{C}{nRT} \frac{d(\sigma_{lv} \cos \theta)}{dC}, \quad (3)$$

где θ – краевой угол в системе гидрофобизированное стекло/раствор ПАВ/воздух, а σ_{lv} – поверхностное натяжение на границе раствор ПАВ/воздух ($L-V$), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, $n = 1$ для НПАВ, $n = 2$ для КПАВ [7-11].

Метод измерения капиллярного поднятия позволяет определить значение произведения ($\sigma_{lv} \cdot \cos \theta$) из данных по высоте капиллярного поднятия H водных растворов ПАВ в гидрофобизированных капиллярах с радиусом r_0

$$\sigma_{sv} \cos \theta = 1/2 H r_0 \rho g, \quad (4)$$

где ρ – плотность раствора ПАВ, g – ускорение свободного падения. Величины H и r_0 измеряли с помощью катетометра КМ-6.

Результаты и их обсуждение

Изотермы поверхностного натяжения ТТАВ, ТХ-100 и их смесей представлены на рис. 1. На основании изотерм поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ рассчитана адсорбция ПАВ на границе раствор/воздух, определена максимальная адсорбция Γ_{\max} , адсорбционная активность A и величина площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое S_l (табл. 1). Получено, что ТТАВ образует весьма плотные адсорбционные слои и снижает поверхностное натяжение

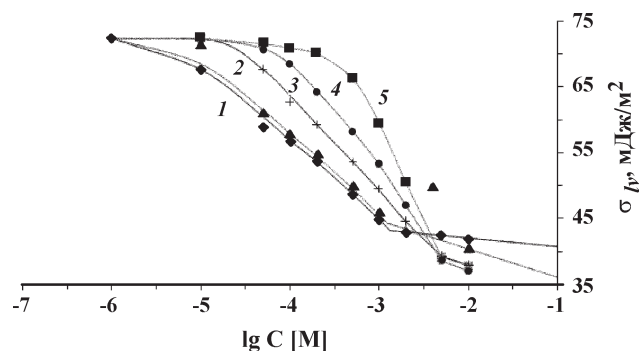


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов смесей ТХ-305(1), ТТАВ (5) и смесей с мольной долей ТХ-305 α , равной: 0,5 (2); 0,2 (3) и 0,05 (4)

Таблица 1

Параметры адсорбционных слоев на границах раствор/воздух и раствор/гидрофобизированное стекло

Поверхность	Раствор/воздух		Раствор/гидрофобизированное стекло			
			метод контактных взаимодействий		метод капиллярного поднятия	
ПАВ	ТХ-305	ТТАБ	ТХ-305	ТТАБ	ТХ-305	ТТАБ
$\Gamma_{\text{макс}}$, моль/м ²	$2,8 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$
S_1 , нм ²	0,60	0,48	0,40	0,87	0,58	0,75
A , л/моль	50805	1269	222820	13480	106329	2524

до меньших величин, чем ТХ-305. Адсорбционная активность ТХ-305 существенно выше, чем у ТТАБ. Однако наличие объемной полярной группы обуславливает большую величину площади на молекулу в насыщенном адсорбционном слое и меньшее снижение поверхностного натяжения при выходе на плато по сравнению с ТТАБ.

С использованием модели, представленной в работах [12, 13], были рассчитаны мольные доли ТХ-305 X^{lv} в адсорбционных слоях на границе раствор/воздух (рис. 2) и параметры взаимодействия β_{lv} в них (табл. 2). Пустые клетки в табл. 2 соответствуют случаю полного вытеснения Тритонам Х-305 ТТАБ из адсорбционного слоя ($X^{lv} = 1$). Расчеты показывают, что адсорбционные слои обогащены ТХ-305, причем с ростом общей концентрации ПАВ в растворе доля ТХ-305 в смешанных адсорбционных слоях уменьшается. Параметры взаимодействия отрицательны, что указывает на притяжение между компонентами смеси в адсорбционных слоях. По абсолютной величине параметры взаимодействия малы, т.е. притяжение между молекулами ТХ-305 и ТТАБ весьма слабое.

Влияние смесей ПАВ на свойства межфазной поверхности водный раствор/гидрофобизированное стекло изучали с использованием данных о силе контактных взаимодействий между метилированными стеклянными образцами в водных растворах ПАВ, о капиллярном поднятии растворов в гидрофобизированных капиллярах и об адсорбции ПАВ из индивидуальных и смешанных растворов.

Измерения контактных взаимодействий между двумя молекулярно гладкими сферическими образцами гидрофобизированного стекла показывают, что

постоянное значение силы сцепления устанавливается за время от 24 ч (для растворов концентрации $C = 10^{-7}-10^{-6}$ М) до 20 мин (для растворов $C = 10^{-4}$ М и выше). Результаты расчета межфазной энергии σ_{sl} проведенные по уравнению (1), приведены на рис. 3. Изотермы межфазной энергии имеют вид, характерный для мицеллообразующих ПАВ: с ростом концентрации ПАВ величина σ_{sl} уменьшается, а затем принимает постоянное значение. Постоянные значения межфазного натяжения достигаются задолго до ККМ. Так, изотерма межфазной энергии ТХ-305 выходит на постоянное значение при концентрации почти на порядок меньшей, чем ККМ. Для ТТАБ концентрация раствора, соответствующая достижению постоянного значения σ_{sl} , примерно в два раза меньше ККМ. Полученный результат по-

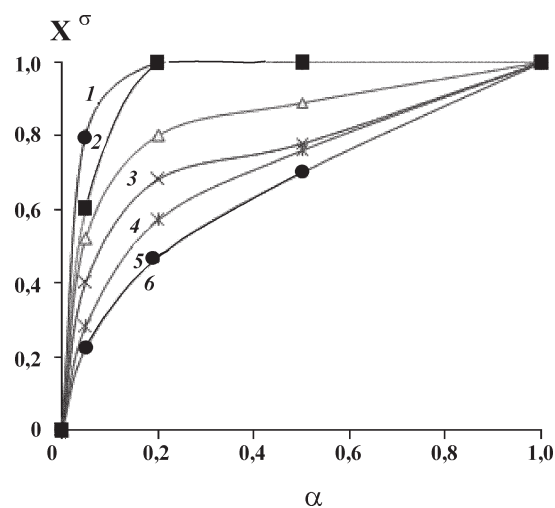


Рис. 2. Зависимость мольной доли ТХ-305 в адсорбционном слое X^{lv} от его мольной доли α в растворе при величине σ_{lv} равной: 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4), 50 (5), 45 мН/м (6)

Таблица 2

Параметры взаимодействия β_{lv} в смешанных адсорбционных слоях ТХ-305–ТТАБ на границе раствор/воздух

σ_{lv} , мДж/м ²	β_{lv}		
	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,05$
70	–	–	0,7
65	–	–	–0,4
60	–1,3	–0,4	–1,1
55	–2,3	–0,6	–0,9
50	–1,2	–0,6	–0,6
45	–1,1	–0,3	–0,7

звояет предположить, что образование насыщенных монослоев на границе раствор/неполярное твердое тело происходит при меньших концентрациях, чем на границе раствор/воздух.

Для количественной оценки поведения индивидуальных ПАВ на границе раздела фаз твердое тело – раствор с использованием уравнений Гиббса и Лэнгмюра были получены изотермы адсорбции, определены параметры адсорбционных слоев $\Gamma_{\text{макс}}$, S_1 и A (табл. 1).

Сопоставление параметров адсорбционных слоев на границах раствор/воздух и раствор/гидрофобизированное стекло показывает, что адсорбционная ак-

тивность A ПАВ на границе с твердым телом выше, чем на границе с воздухом. По-видимому, рост адсорбционной активности обусловлен взаимодействием углеводородных радикалов ПАВ с твердой поверхностью. Согласно литературным данным [14, 15], образование адсорбционного слоя на твердой поверхности происходит следующим образом. Сначала адсорбируются отдельные молекулы, ориентируясь параллельно поверхности. Затем в зависимости от природы ПАВ и подложки происходит формирование насыщенного адсорбционного слоя из горизонтально ориентированных молекул ПАВ, из агрегатов или из молекул ПАВ, ориентированных вертикально. Площадь на молекулу в насыщенном адсорбционном слое на границе со стеклом ТТАБ больше почти в два раза, чем в слое на границе с воздухом. Можно предположить, что формируется монослой с преимущественно горизонтальной ориентацией молекул. Для ТХ-305 величина площади на молекулу в насыщенном адсорбционном слое указывает на преимущественно вертикальную ориентацию молекул в монослое на границе водный раствор/твердое тело.

Данные, полученные на основе измерений контактных взаимодействий, были сопоставлены с результатами, рассчитанными из величин капиллярного поднятия. На основании измерения высот капиллярного поднятия по уравнению (4) были определены значения произведения $\sigma_{lv} \cdot \cos \theta$ для индивидуальных и смешанных растворов, а по уравнению (3) была рассчитана адсорбция ПАВ на границе ра-

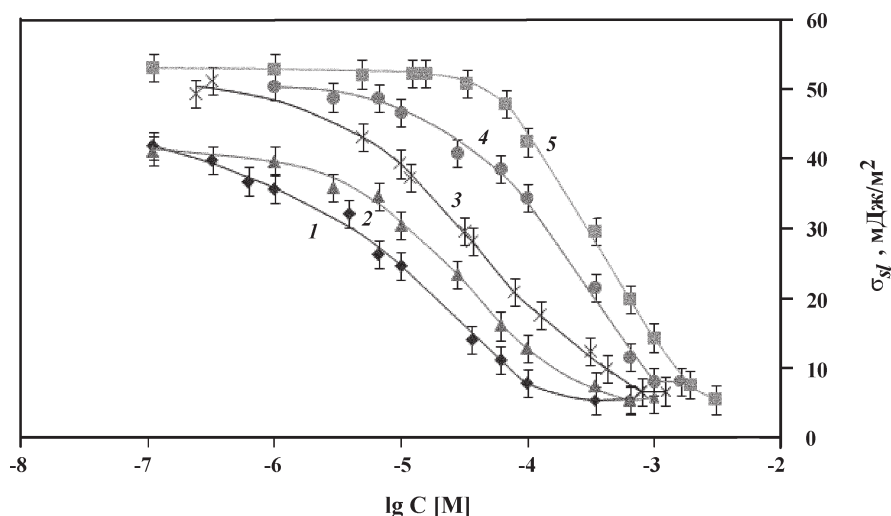


Рис. 3. Изотермы межфазной энергии σ_{sl} растворов ТХ-305 (1), ТТАБ (5) и смесей с мольной долей (α) ТХ-305: 0,5 (2), 0,2 (3) и 0,05 (4) на границе с гидрофобизированным стеклом

створ/твердое тело. Результаты определения $\Gamma_{\text{макс}}$, S_1 и A приведены в табл. 1.

Характеристики адсорбционных слоев на границе раствор/гидрофобизированное стекло, определенные с помощью метода капиллярного поднятия, на качественном уровне согласуются с полученными методом измерения контактных взаимодействий. Однако наблюдаются серьезные количественные расхождения в величинах адсорбционных активностей. Метод контактных взаимодействий дает более высокие значения поверхностной активности, чем метод капиллярного поднятия. Эти расхождения могут быть связаны с кинетикой адсорбции ПАВ на твердой поверхности. Адсорбция мицеллообразующих ПАВ на твердой поверхности является весьма длительным процессом, равновесное состояние достигается за часы и сутки. При измерении контактных

взаимодействий равновесие было достигнуто. Высоту капиллярного поднятия измеряли в среднем через 1 ч после контакта капилляра с раствором ПАВ. За это время адсорбционное равновесие может и не быть достигнуто, особенно для разбавленных растворов. Другое объяснение различий в адсорбционной активности, полученной разными методами, связано с изменением поверхностной энергии твердого тела на границе с воздухом при капиллярном поднятии [16]. Вблизи линии трехфазного контакта может наблюдаться переход молекул ПАВ либо с границы жидкость/газ, либо из объема раствора на поверхность твердого тела перед фронтом смачивания. В результате энергия твердого тела повышается и поверхность становится более гидрофильной.

Для анализа поведения смесей ПАВ на границе раствор/гидрофобизированное стекло был применен подход Розена [9]: рассчитывали мольные доли X^{sl} в смешанных адсорбционных слоях X^{sl} и их параметры взаимодействия β^{sl} (рис. 4, табл. 3). Так же, как и на границе с воздухом, наблюдается обогащение адсорбционных слоев Тритоном X-305. Малые отрицательные значения параметров взаимодействия указывают на существование небольшого избыточного притяжения между компонентами смеси в адсорбционном слое.

Величины адсорбции, рассчитанные с использованием уравнения Гиббса, целесообразно сопоставить с непосредственным измерением адсорбции ПАВ на гидрофобизированном кварцевом песке.

Величины адсорбции, определенные экспериментально по убыли концентрации ПАВ в растворе, приведены на рис. 5. Получено, что расчетные и экспериментальные величины адсорбции ТХ-305 совпадают при концентрации $C < 5 \cdot 10^{-4}$ М. С ростом концентрации величины, определенные по убыли концентрации ПАВ в растворе, превышают рассчитанные по уравнению Гиббса, а при $C > \text{КМ}$ наблюдается сильный рост адсорбции. Рост адсорбции ТХ-305 в этой области концентраций может быть связан с агрегированием ПАВ на поверхности. Для ТТАВ получено, что с ростом концентрации ПАВ адсорбция увеличивается и выходит на постоянное значение, которое примерно совпадает с величиной максимальной адсорбции на границе раствор/воздух, рассчитанной из уравнения Гиббса.

Получены величины адсорбции каждого компонента из смешанных растворов с долей ТХ-305 (α),

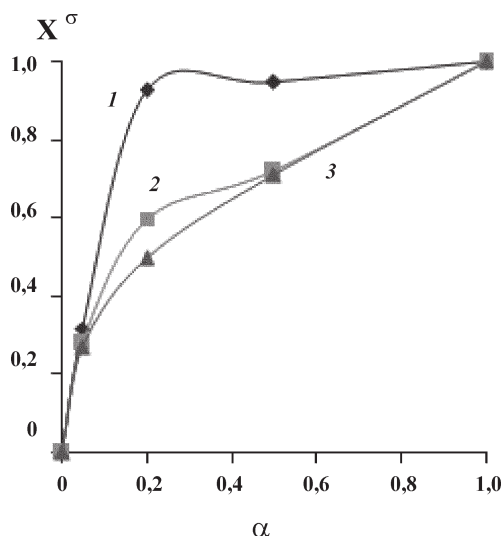


Рис. 4. Зависимость мольной доли X^{sl} ТХ-305 в адсорбционном слое на границе раствор/гидрофобизированное стекло от его доли в растворе при значениях σ_{sl} , мДж/м²: 28 (1), 23 (2) и 18 (3)

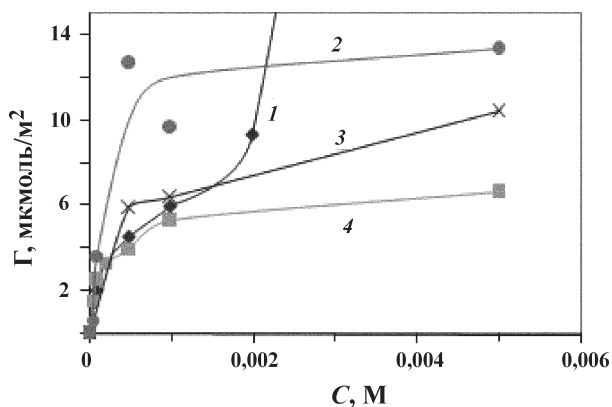


Рис. 5. Зависимость суммарной адсорбции ТХ-305 (1), ТТАВ(4) и смесей с мольной долей (α) ТХ-305: 0,5 (2) и 0,2 (3) от общей концентрации ПАВ в растворе

Таблица 3

Параметры взаимодействия β_{sl} в смешанных адсорбционных слоях ТХ-305–ТТАВ на границе раствор/гидрофобизированное стекло

$\sigma_{lv} \cdot \cos \theta$, Дж/м ²	σ_{sl} , Дж/м ²	β_{sl}		
		$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,05$
-5	28	0	0	0,8
0	23	-2,1	-0,5	-0,1
5	18	-1,2	-1,0	-1,2

равной 0,5 и 0,2, и рассчитана суммарная адсорбция (рис. 5). Получено, что в концентрационном диапазоне (10^{-4} – 10^{-3}) М суммарная адсорбция смесей выше адсорбции индивидуальных ПАВ, т.е. обнаружен синергетический эффект. По-видимому, этот эффект связан с избыточным взаимодействием между молекулами ТХ-305 и ТТАВ в адсорбционных слоях, что согласуется с отрицательными величинами параметров взаимодействия в смешан-

ных адсорбционных слоях. С использованием комплекса методов (измерения контактных взаимодействий, капиллярного поднятия, тензиометрии, спектрофотометрии и радиоактивных индикаторов) изучено взаимное влияние смесей катионного (ТТАВ) и неионогенного (ТХ-305) ПАВ на адсорбцию и величины межфазной энергии на границе водный раствор/гидрофобизированное стекло. Получено, что адсорбционная активность ПАВ на границе раствор/гидрофобизированное стекло выше, чем на границе раствор/воздух и при меньших концентрациях достигается постоянное значение межфазной энергии. Установлено, что в области концентраций от 10^{-4} до 10^{-3} М наблюдается синергетический эффект: адсорбция смесей превышает адсорбцию индивидуальных ПАВ. Проведен расчет по модели Розена параметров взаимодействия и составов смешанных адсорбционных слоев на границе раствор/гидрофобизированное стекло. Получено, что адсорбционные слои обогащены ТХ-305, особенно в области малых общих концентраций ПАВ. Небольшие отрицательные значения параметра взаимодействия указывают на слабое притяжение между ТТАВ и ТХ-305 в адсорбционных слоях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щукин Е.Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М., 1982.
2. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
3. Фадеев А.Б., Соболева О.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 1997. **59**. С. 243.
4. Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2007. **48**. С. 17.
5. Соболева О.А., Ярославцев А.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 2004. **66**. С. 525.
6. Soboleva O.A., Badun G.A., Yaroslavtsev A.A. // Mendeleev Commun. 2004. **14**. P. 20.
7. Филатов Э.С., Симонов Е.Ф. Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых органических соединений и их идентификация. М., 1987.
8. Должикова В.Д., Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 1982. **44**. С.560.
9. Rosen M.J., Gu B. // Colloid and surfaces. 1987. **23**. P.119.
10. Vogler E.A. // Langmuir. 1992. **8**. P.2005.
11. Соболева О.А., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоидн. журн. 1996. **58**. С. 842.
12. Hohland P.M., Rubingh D.N. // J.Phys. Chem. 1983. **83**. P. 1984.
13. Rosen M.J. Molecular interaction and synergism in binary mixtures of surfactants // Phenomena in mixed surfactants system / Ed. by T. Scamehorn. Washington, 1986. P. 144.
14. Парфум Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М., 1986.
15. Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. by P. Somasundaran. N.Y.; L., 2006.
16. Kumar N., Garoff S., Tilton R.D. // Langmuir. 2004. **19**. P. 4446.

Поступила в редакцию 12.12.07

ADSORPTIVE MODIFICATION OF HYDROPHOBIC SOLID SURFACE BY MIXED SURFACTANT SOLUTIONS

A.V. Kostenko, O.A. Soboleva

(Division of Colloid Chemistry)

Influence of nonionic (TX-305) and cationic (TTAB) surfactant mixtures on adsorption behavior from aqueous solution on hydrophobic glass, on interface tension at solid/aqueous interface, on a composition of mixed adsorption layers, and on interaction parameters was investigated.